TILL KÄNNEDOMEN OM

AROMATISKA OXIDOFÖRENINGAR

OCH

ISOMERA 1.3-DIKETONER

AKADEMISK AFHANDLING

AF

SVEN BODFORSS

UPPSALA 1917
ALMQVIST & WIKSELLS BOKTRYCKERI-A.-B.

TILL KÄNNEDOMEN OM

AROMATISKA OXIDOFÖRENINGAR

OCH

ISOMERA 1 . 3-DIKETONER

AKADEMISK AFHANDLING

SOM MED TILLSTÅND AF

VIDTBERÖMDA FILOSOFISKA FAKULTETENS I UPPSALA

MATEMATISK-NATURVETENSKAPLIGA SEKTION

FÖR FILOSOFISKA DOKTORSGRADENS VINNANDE

TILL OFFENTLIG GRANSKNING FRAMSTÄLLES

AF

SVEN BODFORSS

FIL. LIC. AF SÖRML.-NERK. NAT.

Å KEMISKA LÄROSALEN

ONSDAGEN DEN 23 MAJ KL. 10 F. M.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UPPSALA 1917

ALMQVIST & WIKSELLS BOKTRYCKERI-A.-B.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41523710_0025

FÖRORD

Föreliggande undersökning har utförts å härvarande kemiska institution under tiden 1913—vårterminen 1917.

En del af resultaten har förut publicerats i "Zur Kenntnis der aromatischen Oxidoverbindungen" (Ber. d. deutsch. Chem. Ges. *49*, 2795—2813, 1916.)

Professor O. Widman, på hvars förslag detta arbete påbörjats, hembär jag mitt varmt kända tack för det stora uppmuntrande intresse och de hjälprika råd, hvarmed han städse stått vid min sida.

Vännerna Docenten Oscar Collenberg, Fänrik Gunnar Booberg och Kandidat Sven Sernander tackar jag hjärtligt för all den hjälp de lämnat mig vid korrekturläsningen.

De i litteraturhänvisningarna använda förkortningarna äro de af Beilstein, Deutsche Chemische Gesellschaft m. fl. vedertagna.

Uppsala i april 1917.

Sven Bodforss.

Inledning.

Alltsedan Wurtz[1] 1859 genom inverkan af alkali på etylenklorhydrin erhöll den första (till sin natur kända) och på samma gång enklaste representanten för oxidoföreningarna,[2] etylenoxiden, har denna föreningsklass varit föremål för ett mycket stort antal undersökningar.

Dessa, som närmast gått ut på framställningen af nya föreningar och studiet af deras reaktionsförhållanden, ha äfven ledt till kännedom om nya framställningsmetoder.

Oxidoföreningarna äro i det stora hela svårtillgängliga ämnen, och de ha ock med få undantag förblifvit rena laboratorieprodukter utan egentlig praktisk betydelse. — Den reaktivitet de visa, tack vare den lätt uppsprängda 3-lediga ringen, skänker deras reaktionsförhållanden ett stort intresse.

Ett närmare ingående på alla de olika omsättningar, som oxiderna kunna ge upphof till, kan här ej ifrågakomma. Endast de reaktioner, som omedelbart beröra de af mig gjorda försöken, skola i sitt sammanhang med dessa omnämnas.

En riktig värdesättning af den metod, på hvilken den föreliggande undersökningen grundar sig, fordrar dock en öfversikt af de helt fåtaliga framställningsmetoder, man eljest förfogar öfver. Till dessa har jag äfven lagt några intressantare bildningsreaktioner, som kunna förtjäna att ihågkommas.

[1] A. ch. [3] 55, 427.

[2] Med oxidoföreningar menas här och öfverallt i det följande endast α-oxider, derivat af etylenoxiden.

1. Oxidoföreningarna, som äro att betrakta som inre anhydrider till α-glykoler, kunna dock endast i undantagsfall erhållas ur dessa genom direkt vattenafspjälkning. Så erhålles *trifenyloxidoetan*[1] genom inverkan af fosforpentoxid på trifenyletylenglykol i benzollösning.

$$(C_6H_5)_2\,\underset{OH}{C}-\underset{OH}{CH}\,.\,C_6H_5 \rightarrow H_2O + (C_6H_5)_2\,.\,\underset{\diagdown\,\diagup\\O}{C}\,.\,CH\,.\,C_6H_5$$

2. Genom halogenväte-afspjälkning på en halogenhydrin erbjudes ett förfarande af generell användbarhet.

Så erhöll, som nämndt, Wurtz enligt denna metod ur etylenklorhydrin *etylenoxid*. Ur glycerinklorhydrin erhålles *epiklorhydrin*,[2] den viktigaste hithörande föreningen.

$$CH_2Cl\,.\,CH(OH)\,.\,CH_2Cl - HCl = \underset{\diagdown\,\diagup\\O}{CH_2}\,.\,CH\,.\,CH_2Cl$$

Denna har i flera fall låtit använda sig till att i andra organiska föreningar införa gruppen $\underset{\diagdown\,\diagup\\O}{CH_2}\,.\,CH\,.\,CH_2-$

Genom inverkan af epiklorhydrin på fenolnatrium erhålles så en fenolglycideter,[3] $C_6H_5\,.\,O\,.\,CH_2\,.\,\underset{\diagdown\,\diagup\\O}{CH}\,.\,CH_2\,.$

Metoden att erhålla oxidoföreningar ur klorhydriner kan äfven tillämpas på kroppar innehållande en halogenatom och en hydroxylgrupp i ortoställning i en hydroaromatisk kärna. Ur o-jodcyklohexanol erhålles på detta sätt *cyklohexylenoxid*.[4]

[1] Gardeur, C. **1897**, II, 662.
[2] Berthelot, A. ch. [3] **41**, 299; Reboul, A. spl. **1**, 221, 239.
[3] Lindeman, B. **24**, 2146.
[4] Brunel, C. r. **137**, 62.

3. Föreningar innehållande etylenbindningar kunna genom direkt oxidation ge motsvarande oxider:

$$-CH=CH- + O = -CH\,.\,CH-$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \diagdown\diagup$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O$$

Inledes isobutylen i en jod-jodkaliumlösning, erhålles jämte trimetylenkarbinol äfven *α-isobutylenoxid*.[1]

Prileschajew[2] har nyligen genom att oxidera omättade föreningar med benzoylvätesuperoxid i en glatt förlöpande reaktion framställt en rad af organiska oxider.

$$R\,.\,CH = CH\,.\,R_1 + C_6H_5CO\,.\,O\,.\,OH =$$
$$= R\,.\,CH\,.\,CH\,.\,R_1 + C_6H_5\,.\,CO\,.\,OH\,.$$
$$\qquad\quad \diagdown\diagup$$
$$\qquad\quad O$$

"Benzoylperoxid kann — — — — dank der Bildung von Oxiden sich als Reagens auf Doppelbindungen in ungesättigten Verbindungen eignen. — — — Diese Regel findet aber vorderhands keine Anwendung bei Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen — —".

4. Substituerade *fenylglycidsyror* hafva erhållits genom oxidation af motsvarande mjölksyremetylketon med natriumhypoklorit. o-Nitrofenyl-β-mjölksyremetylketon ger sålunda o-nitrofenylglycidsyra.[3]

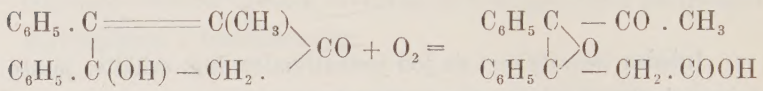
$$NO_2\,.\,C_6H_4\,.\,\underset{\displaystyle OH}{CH}\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,CH_3 + 4\,NaOCl =$$
$$= NO_2\,.\,C_6H_4\,.\,CH\,.\,CH\,.\,CO\,.\,ONa$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad \diagdown\diagup$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad O$$
$$+ CHCl_3 + 2\,NaOH + H_2O + NaCl$$

[1] Pogorzelski, C. **1906**, I, 331.

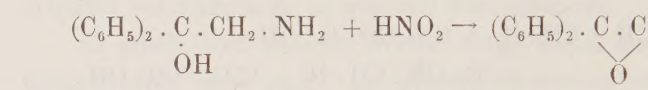
[2] B. **42**, 4811; B. **43**, 959; C. **1911**, I, 1279, II, 268; C. **1912**, II, 2090. Prileschajew, Dissertation, Warschawa 1912.

[3] Einhorn, Gernsheim, A. **284**, 134.

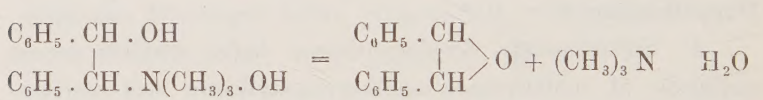
Genom oxidation af vissa metylhomologer till anhydracetonbenzil hafva Japp och Michie[1] erhållit syror innehållande en oxidoring.



5. *Hydraminer* kunna med salpetersyrlighet ge etylenoxider. Paal och Weidenkoff[2] erhöllo så ur aminometyldifenylkarbinol asym. *difenyletylenoxid:*



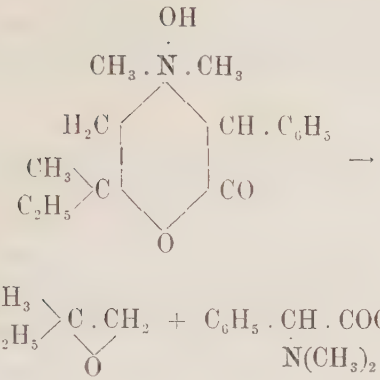
6. Genom inverkan af metyljodid på difenyl-oxetylamin och den bildade jodidens omsättning med silfveroxid hafva Rabe och Hallensleben[3] erhållit en kvartär ammoniumbas, som i vattenlösning vid uppvärmning afspjälkar trimetylamin och vatten och ger sym. *difenyletylenoxid:*



Utgår man från racem. difenyloxetylamin, erhålles en vid 69° smältande oxid. Isoföreningen ger en isomer iso-difenyletylenoxid, med smältpunkt 42°.

7. En intressant bildningsreaktion för asym. *metyletyletylenoxid* fann Fourneau,[4] som erhöll denna förening jämte dimetylaminofenylättiksyra vid inverkan af alkali på fenyldimetyletylmetylmorfolonammoniumhydrat.

[1] Soc. **83**, I, 281.
[2] B. **39**, 2062.
[3] B. **43**, 884; jfr. Hallensleben, Dissertation, Jena 1912.
[4] Bl. [4], 3, 407, 1141; C. **1909**, I, 192.



8. Genom kondensation af benzaldehyd med monoklorättikester vid närvaro af natriumetylat erhöll Erlenmeyer jun.[1] *fenylglycidsyreester.*

$$C_6H_5 . CHO + Cl\,CH_2 . COOC_2H_5 \rightarrow C_6H_5 . \underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH . CH} . COOC_2H_5 .$$

Denna reaktion har senare i händerna på Claisen[2] och Darzens[3] visat sig vara synnerligen användbar för framställning af *glycidsyreestrar*. Den förre använde natriumamid som kondensationsmedel, den senare natriumetylat. Reaktionen synes användbar för aldehyder samt för de flesta ketoner (undantaget gäller närmast några hydroaromatiska sådana); dessutom kan klorättikestern utbytas mot andra α-halogensubstituerade fettsyreestrar.

9. En intressant generalisation af ofvannämnda metod har nyligen upptäckts af Widman[4] i samband med hans undersökningar öfver reaktionsmekanismen vid uppkomsten af de

[1] A. **271**, 161.
[2] B. **38**, 693.
[3] C. r. **139**, 1214; **141**, 766; **144**, 1123; **145**, 1342; **151**, 883.
[4] A **400**, 104; B. **49**, 477, 2778.

s. k. "halogendifenacylerna", nämligen den, att klorättikestern i Erlenmeyers försök låter utbyta sig mot ω-halogenacetofenon enligt schemat:

$$C_6H_5 . CHO + Br\,CH_2 . CO . C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 . \underset{\diagdown\!\!\diagup\atop O}{CH . CH} . CO . C_6H_5 .$$

Reaktionen mellan benzaldehyd och bromacetofenon ledde sålunda till en oxid, *benzoyl-fenyl-oxidoetan*, den länge förgäfves sökta "icke-sura" isomeren till dibenzoylmetan.[1]

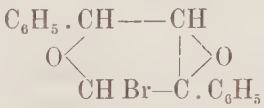
Uppgiften att närmare undersöka denna reaktion öfverlämnades till författaren. I det följande skall lämnas en redogörelse för detta arbete, som dels gått ut på att undersöka i hvad mån bromacetofenon låter under glycidbildning kondensera sig med aldehyder eller andra karbonylföreningar, dels ock sökt utreda några af de så erhållna produkternas reaktionsförhållanden. Som dessa glycider stå i ett intimt samband med de isomera 1 . 3-diketonerna, ha för vinnande af jämförelsematerial tvenne förut ej kända diketoner framställts.

[1] Jfr Wislicenus, A. **308**, 219.

Monoxidoföreningar

af typen $R . CO . CH . CH . R_1$ (O)

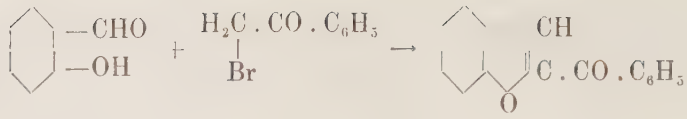
Behandlas en alkohollösning af ω-bromacetofenon med natriumalkoholat, bildas, som först Fritz[1] visat, tvenne isomera kroppar, de s. k. bromdifenacylerna, hvilka efter en ingående undersökning af Widman karakteriserats som cis- och trans-*2-brom-3 . 4-oxido-3 . 5-difenyltetrahydrofuran* af konstitutionen



Möjligheten, för att en kondensation af halogenketonen med en samtidigt närvarande aldehyd skall inträda, är i första rummet den, att denna senare kondensationsreaktion förlöper med en hastighet, som är större eller åtminstone af samma storleksordning, som hastigheten för "bromdifenacylernas" uppkomst.

Sedan länge är bekant, att o-oxialdehyder låta kondensera sig med ω-halogenketoner. Så erhöll Rap[2] ur salicylaldehyd och bromacetofenon benzoylkumaron:

[1] B. **28**, 3028.
[2] G. **25**, II, 285.



Som dessutom är kändt, att fenoler under liknande betingelser reagera under bildning af fenoletrar af oxiacetofenon, är den stora grupp, som representeras af oxialdehyderna, praktiskt taget utesluten från denna glycidkondensation. Men därmed äro undantagen långt ifrån uttömda. — De försök, som gjorts, hafva endast till afsikt att utgöra en orienterande öfversikt af den Widmanska reaktionens användbarhet. Att söka drifva denna undersökning till någon högre grad af fullständighet stöter på stora svårigheter, då flertalet af de önskvärda aldehyderna äro svårtillgängliga kroppar; tvifvelaktigt är dessutom, om de erhållna resultaten skulle uppväga kostnad och nedlagdt arbete.

Följande aldehyder förhålla sig vid glycidkondensationen

Positivt:	*Negativt:*
	Acetaldehyd
	Isobutylaldehyd
	Önantol
	Citral
Benzaldehyd[1]	
o-Nitrobenzaldehyd	
m-Nitrobenzaldehyd	
p-Nitrobenzaldehyd	
p-Klorbenzaldehyd	
Bromanisaldehyd	Anisaldehyd
Nitroanisaldehyd	
Brompiperonal	Piperonal
m-Nitrokanelaldehyd	Kanelaldehyd
Kuminol	p-Toluylaldehyd
Tereftalaldehyd	

[1] Widman, loc. cit.

Med negativt resultat menas, att någon oxidoförening som kondensationsprodukt ej har vid reaktionen kunnat isoleras. Detta betyder naturligtvis ej, att icke små mängder glycid verkligen kunna ha bildats. Frånsedt kuminol är dock gränsen mellan de olika aldehydernas sätt att reagera mycket skarp, och kunna de i sitt förhållande vid denna reaktion uppdelas i tvenne från hvarandra skilda klasser. — Vid bromacetofenonens självkondensation förbrukas $^1/_2$ mol. natriumetylat, under det aldehydreaktionen erfordrar 1 mol. Redan den åtgångna etylatmängden ger alltså (i de flesta fall) vid handen, huruvida reaktionen har gått i den ena eller andra riktningen.

Resultaten kunna utan anspråk på generalisation sammanfattas sålunda:

Positivt reagera: benzaldehyd, halogen- och nitrobenzaldehyder samt substituerade aromatiska aldehyder, som jämväl innehålla halogen eller en nitrogrupp.

Negativt reagera: osubstituerade alifatiska aldehyder samt aromatiska aldehyder, där substituenten utgöres af "positiva" radikaler:

$$CH_3O—,\ CH_2\begin{matrix}O— \\ O—,\end{matrix}\ CH_3—.$$

En mellanställning intages af kuminol, som visserligen reagerar, men dock så trögt, att stora mängder "bromdifenacyl" samtidigt bildas.

Ehuru klor- och bromacetofenon med alkali med största lätthet gifva "klor-" och "bromdifenacyler", visar kloracetylanisol, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2Cl$, under samma betingelser en förvånansvärd beständighet. Först vid längre tids behandling med ett öfverskott af alkali angripes den, hvarvid dock endast okristalliserbara produkter erhållas.

Tack vare denna frånvaro af en konkurrerande reaktion, kan man med kloracetylanisol genomföra glycidkondensationer, som med bromacetofenon uteblifva, exempelvis kondensation

med anisaldehyd. Det hindrande inflytande, som metoxylgruppen i denna utöfvar på aldehydgruppen, ger sig här tillkänna därigenom, att reaktionen förlöper mycket långsamt.

Ketoner reagera i allmänhet ej, oafsedt närvaron af halogen eller nitrogrupper. Undersökta äro bland andra: acetofenon, benzofenon, m-nitroacetofenon, p-bromacetofenon, benzil, benzoin, bromkamfer och desylklorid.

Från denna regel bilda ketoxidoföreningarna själfva ett mycket intressant undantag, i det att deras karbonylsyre är lättrörligt och tillåter en kondensation med ytterligare en molekyl bromacetofenon (se närmare sid. 87).

Reaktionsmekanismen. Rörande det närmare förloppet vid bromketonens kondensation med en aldehyd kunna närmast tvenne betraktelsesätt genomföras.

A. Reaktionen beror på en primär bildning af en halogenhydrin, som sedan af alkali öfverföres i glycid. På ett liknande sätt söker Erlenmeyer jun.[1] förklara uppkomsten af fenylglycidsyreester.

Reaktionen mellan bromacetofenon och benzaldehyd borde förlöpa:

$$C_6H_5 . CO . CH_2Br + OCH . C_6H_5 \rightarrow$$

$$C_6H_5 . CO . \underset{Br}{CH} . \underset{OH}{CH} . C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 . CO . CH . CH . C_6H_5 .$$

Förloppet blefve enligt denna formulering i viss mån analogt med reaktionen mellan acetofenon och aldehyder, hvarvid i flera fall som primära produkter obeständiga ketonalkoholer isolerats, t. ex.

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . H + OCH . CCl_3 \rightarrow$$

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . \underset{OH}{CH} . CCl_3 . \quad \text{(Kloralacetofenon).}^2$$

[1] A. **271**, 161.

[2] Koenigs, B. **25**, 797.

B. Etylatet kan direkt verka bromväteafspjälkande på bromacetofenon under bildning af "benzoylmetylen"[1] som intermediär produkt, hvilken in statu nascendi kondenserar sig med den närvarande karbonylföreningen:

1. $C_6H_5\,CO\,.\,CH_2Br - H\,Br = C_6H_5\,.\,CO\,.\,CH:$

2. $C_6H_5\,CO\,.\,CH: + OCH\,.\,C_6H_5 \rightarrow$

$$C_6H_5CO\,.\,CH\,.\,CH\,C_6H_5.$$
$$\diagdown\!\diagup$$
$$O$$

Analogt borde Erlenmeyers reaktion förlöpa:

1. $C_2H_5O\,.\,CO\,.\,CH_2Cl - HCl \rightarrow C_2H_5\,.\,O\,.\,CO\,.\,CH:$

2. $C_2H_5O\,.\,CO\,.\,CH: + OCH\,.\,C_6H_5 \rightarrow$

$$C_2H_5O\,.\,CO\,.\,CH\,.\,CH\,.\,C_6H_5.$$
$$\diagdown\!\diagup$$
$$O$$

Af benzoyl-ortonitrofenyl-oxidoetan har jag kunnat erhålla tvenne isomera modifikationer. Kondenseras ortonitrobenzaldehyd med bromacetofenon under sorgfälligt undvikande af öfverskott af alkali, erhålles en oxid med smältpunkten 110° kristalliserande i rätvinkliga prismer.

Behandlas en alkohollösning däraf med små mängder alkali, erhålles en i långa fina nålar kristalliserande, svårlöslig isomer, som smälter vid 174—175°.

Ett annat exempel på isomeri hos oxidoföreningarna är funnet af Claisen,[2] som vid inverkan af ammoniak på fenylmetylglycidsyreester erhöll tvenne amider med smältpunkterna 168° och 151° respektive.

[1] Rörande försök att isolera fria metylenradikaler, se Staudinger, Kupfer, B. **44**, 2200, 2194.

[2] B. **38**, 703.

Vid ett försök att kondensera benzoylaceton med bromacetofenon i förhoppning att karbonylgruppen hastigare skulle reagera än enolgruppen erhölls en förening $C_{18}H_{16}O_3$ med smältpunkten 89°, som vid behandling med alkali gaf ättiksyra och *difenacyl*[1] (II).

Föreningen är alltså *C-acetyldifenacyl*, som bildats enligt reaktionsschemat (I)

I. $$\begin{matrix} CH_3 . CO . CH \\ C_6H_5 . C . ONa \end{matrix} + BrCH_2 . CO . C_6H_5 \rightarrow$$

$$CH_3 . CO . \underset{\displaystyle C_6H_5 . CO}{\underset{|}{CH}} . CH_2 . CO . C_6H_5$$

II. $$\begin{matrix} C_6H_5 . CO . CH . CH_2 . CO . C_6H_5 \\ \dot{C}O . CH_3 \end{matrix} + NaOH =$$

$$= C_6H_5 . CO . CH_2 . CH_2 . CO . C_6H_5 + CH_3 . COONa$$

Experimentellt.

Benzoyl-[3-nitrofenyl]-oxidoetan.

$$C_6H_5CO . CH . CH . C_6H_4 . NO_2.$$
$$\diagdown\!\diagup$$
$$O$$

Molekylära mängder bromacetofenon och m-nitrobenzaldehyd (40 och 30 gr. resp.) lösas i omkring 400 kcm. alkohol, hvarefter en af 4,6 gr. natrium beredd alkoholatlösning droppvis tillsättes under liflig omskakning. Snart börjar en hvit, kristallinisk fällning att uppstå, som vid fortsatt alkoholattillsats hastigt ökas, så att reaktionsblandningen så småningom stelnar till en grötliknande massa. För reaktionens lyckliga

[1] Claus, B. **20**, 1374.

genomförande är det af stor vikt, att omskakningen är tillräckligt energisk och fortsättes utan afbrott, så att alkoholatlösningen snabbt genomblandas, emedan produkten eljest hastigt brunfärgas. Då allt alkoholat är tillsatt, surgöres lösningen med några droppar ättiksyra för att oskadliggöra eventuellt öfverskott af alkali. Äfven vid användning af noga beräknad mängd natrium är lösningen vanligen svagt alkalisk.

Fällningen afsuges samt tvättas med alkohol och därefter med vatten. Det så erhållna preparatet är efter torkning tillräckligt rent för en vidare undersökning. Utbyte 80—85 % af det beräknade.

För analys omkristalliserades föreningen ur kokande alkohol. Smältpunkt 118°.

Glyciden är med all sannolikhet dimorf. Låter man en i värme mättad alkohollösning långsamt svalna, utfaller substansen i form af tunna, färgskimrande kristallblad, som under mikroskopet visa sig som snedt afskurna prismer. — Blir lösningen däremot hastigt afkyld, erhålles långa, trådliknande, sammanfiltade kristallnålar. Båda modifikationerna visa samma smältpunkt.

Analys:

1) 0,1228 gr. substans gaf 0,3021 gr. CO_2 och 0,0478 gr. H_2O.

2) 0,1763 gr. substans gaf 7,8 kcm. kväfgas vid 19° och 754 mm. tryck.

3) 4,268 mgr. substans gaf enligt Pregl 10,50 mgr. CO_2 och 1,55 mgr. H_2O.

	Ber. för $C_{15}H_{11}O_4N$	Funnet I	II	III
C	66,89	67,09	—	67,10
H	4,12	4,35	—	4,06
N	5,21	—	5,13	—

Föreningen är svårlöslig äfven i kokande metyl- och etylalkohol, något lösligare i isättika och benzol, lättlöslig i kloroform och aceton.

Benzoyl-[4-nitrofenyl]-oxidoetan.

Framställes analogt med metaderivatet genom kondensation af 5 gr. bromacetofenon och 3,7 gr. paranitrobenzaldehyd med alkoholat af 0,57 gr. natrium. Utbyte 5 gr. Kristalliserar i färglösa blad, som smälta vid 148°.

Analys:

1) 0,1733 gr. substans gaf 0,4279 gr. CO_2 och 0,0680 gr. H_2O.

2) 0,1699 gr. substans gaf 7,8 kcm. kväfgas vid 16° och 743 mm. tryck.

	Ber. för $C_{15}H_{11}O_4N$	Funnet I	Funnet II
C	66,89	67,34	—
H	4,12	4,39	—
N	5,21	—	5,30

Föreningen löser sig i samma lösningsmedel som metaderivatet dock ännu svårare.

Benzoyl-[1-nitrofenyl]-oxidoetan.

Modifikation α, smältpunkt 110°.

En alkohollösning af 3,7 gr. ortonitrobenzaldehyd och 5,0 gr. bromacetofenon försättes med en alkoholatlösning af 0,57 gr. natrium under omskakning droppvis. Då allt etylat tillsatts, surgöres genast med ättiksyra. Reaktionsprodukten utkristalliserar så småningom. Utbyte 5,6 gr. För analys omkristal-

liseras föreningen tvenne gånger ur alkohol, hvari den är tämligen lättlöslig.

Analys:

0,1715 gr. substans gaf 0,4227 gr. CO_2 och 0,0670 gr. H_2O.

	Ber. för $C_{15}H_{11}O_4N$	Funnet
C	66,89	67,22
H	4,12	4,37

Modifikation β, smältpunkt 175°.

Försättes en vid rumstemperatur mättad alkohollösning af modifikation α med några droppar natriumalkoholatlösning, färgas den nästan genast gul, hvilken färg långsamt öfvergår i rödbrunt. Så småningom börja fina kristallnålar utfalla. Efter några timmar surgöres lösningen med några droppar isättika, hvarvid den åter blir alldeles färglös. De frånfiltrerade kristallerna renas genom omkristallisation ur alkohol, hvari de äro svårlösliga, lättlösliga däremot i ättiketer.

Analys:

1) 0,1563 gr. substans gaf 0,3837 gr. CO_2 och 0,0625 gr. H_2O.

2) 4,375 mgr. substans gaf enligt Pregl 10,70 mgr. CO_2 och 1,61 mgr. H_2O.

3) 4,895 mgr. substans gaf enligt Pregl 0,240 kcm. kväfgas vid 17° och 750 mm. tryck.

	Ber. för $C_{15}H_{11}O_4N$	Funnet I	Funnet II	Funnet III
C	66,89	66,95	66,70	—
H	4,12	4,47	4,12	—
N	5,21	—	—	5,69

Såväl α som β reduceras i isättikelösning lätt af jodkalium.

Benzoyl-[4-klorfenyl]-oxidoetan.

5 gr. bromacetofenon och 4,5 gr. (ber. 3,5 gr.) p-klorbenzaldehyd kondenseras med 0,57 gr. natrium i alkohollösning. Efter lösningens surgörning tillsättes vatten droppvis under omskakning, hvarvid en kristallinisk fällning erhålles. Den omkristalliseras ur alkohol.

Glyciden anskjuter i stora, väl utbildade kristalltaflor, som smälta vid 79—80° och lätt lösas i vanliga lösningsmedel.

Analys:

0,1831 gr. substans gaf 0,4661 gr. CO_2, 0,0727 gr. H_2O och 0,0246 gr. Cl.

	Ber. för $C_{15}H_{11}O_2Cl$	Funnet
C	69,62	69,43
H	4,29	4,44
Cl	13,71	13,43

Benzoyl-[4-isopropylfenyl]-oxidoetan.

$$C_6H_5CO.\underbrace{CH.CH}_{O}.C_6H_4.CH(CH_3)_2.$$

19,9 gr. bromacetofenon och 16 gr. kuminol (ber. 14,8 gr.) lösas i alkohol och försättas under kylning med is under halfannan timme med en alkoholatlösning af 2,3 gr. natrium. Lösningen förblir hela tiden klar, men antar mot slutet en vinröd färg. Efter 24 timmar hade en hvit fällning afsatt sig, som jämte något bromnatrium utgjordes af en organisk substans (se närmare sid. 95).

Moderluten koncentrerades på vattenbad samt fälldes med vatten. En gul olja utföll, som destillerades med vattenånga,

så länge oförändrad kuminol bortgick. Återstoden löstes i varm metylalkohol. Vid afsvalnandet utföll en smetig kristallmassa, som upprepade gånger omkristalliserades ur samma lösningsmedel, hvarvid smältpunkten långsamt steg från 60° till c:a 70°. Substansen var ännu bromhaltig på grund af vidhäftande "bromdifenacyl" och kunde på detta sätt ej vidare renas.

Den löstes då i ligroin, hvarefter lösningsmedlet fick långsamt afdunsta vid vanlig temperatur.

I återstoden kunde nu tvenne substanser urskiljas: dels långa kristallnålar, som utgjordes af "bromdifenacyl", dels kristallbollar, som utgjorde den sökta föreningen. Dessa senare kunde utplockas. De äro mycket lättlösliga i alla undersökta lösningsmedel samt smälta vid 76°.

Analys:

1) 0,1849 gr. substans gaf 0,5503 gr. CO_2 och 0,1140 gr. H_2O.

2) 0,1706 gr. substans gaf 0,5057 gr. CO_2 och 0,1075 gr. H_2O.

	Ber. för $C_{18}H_{18}O_2$	Funnet I	Funnet II
C	81,17	81,17	80,84
H	6,82	6,90	7,05

Efter ett par års förvaring hade föreningen förvandlat sig i en gul, klibbig massa, som starkt luktade kuminol. Reaktionen kan tänkas ha förlöpt på följande sätt:

$$C_6H_5CO . \underset{\diagdown \, O \, \diagup}{CH . CH} . C_6H_4 . CH(CH_3)_2 + O_2 =$$

$$C_6H_5CO . COOH + (CH_3)_2CH . C_6H_4 . CHO.$$

Det skulle alltså ha bildats benzoylmyrsyra. Produkten ger äfvenledes den karakteristiska CLAISENska reaktionen[1] med tiofenhaltig benzol och konc. svafvelsyra.

Benzoyl-[3-brom-4-metoxi-fenyl]-oxidoetan.

$$C_6H_5CO.\underset{\diagdown\ \diagup \atop O}{CH.CH}.C_6H_3(Br)^3(CH_3)^4.$$

Framställes genom kondensation af molekylära mängder bromanisaldehyd[2] och bromacetofenon. Vid upprepad omkristallisation ur alkohol förblir smältpunkten konstant 158°, men föreningen kan på detta sätt ej erhållas fullt ren (se analyserna). Vid ett försök till omkristallisation ur isättika, försmetades substansen fullständigt.

Analys:

1) 0,1992 gr. substans gaf 0,4289 gr. CO_2, 0,0729 gr. H_2O och 0,0442 gr. Br.

2) 4,276 mgr. substans gaf enligt PREGL 9,19 mgr. CO_2 och 1,46 mgr. H_2O.

	Ber. för $C_{16}H_{13}O_3Br$	Funnet I	Funnet II
C	57,66	58,72	58,62
H	3,93	4,09	3,82
Br	24,00	22,19	—

Föreningen, som är svårlöslig i alkohol, kristalliserar därur i centimeterlånga, färglösa nålar.

[1] B. 12, 1505.

[2] CAHOURS, A. 56, 308. Den af v. WALTHER och WERZLICH J. pr. [2] 61, 198 lämnade uppgiften om bromanisaldehydens löslighet i natronlut måste bero på ett misstag. Den är däri liksom i vatten alldeles olöslig.

Benzoyl-[3-nitro-4-metoxi-fenyl]-oxidoetan.

$$C_6H_5 . CO . \underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH . CH} . C_6H_3 . (NO_2)^3 . (OCH_3)^4.$$

Framställes af 5,0 gr. bromacetofenon, 4,5 gr. nitroanisaldehyd[1] och 0,57 gr. natrium i alkohollösning, försatt med 10 % aceton för att öka aldehydens löslighet. Produkten, som är svårlöslig i de flesta lösningsmedel, omkristalliseras ur kokande ättiketer. Den utfaller som korta, hvita prismer, som smälta vid 172—173°.

Utbyte af ren produkt 3,7 gr.

Analys:

1) 0,1607 gr. substans gaf 0,3795 gr. CO_2 och 0,0667 gr. H_2O.

2) 0,2539 gr. substans gaf 10,2 kcm. kväfgas vid 16° och 754 mm. tryck.

	Ber. för $C_{16}H_{13}O_5N$	Funnet I	Funnet II
C	64,19	64,40	—
H	4,38	4,64	—
N	4,68	—	4,71

Benzoyl-[?-brom-3 . 4-dioximetylen-fenyl]-oxidoetan.

$$C_6H_5 . CO . \underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH . CH} . C_6H_2 \left\langle \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right\rangle CH_2(Br).$$

Beräknade mängder brompiperonal[2] och bromacetofenon kondenseras i alkohollösning.

[1] Einhorn, Grabfield, A. **243**, 370; Wörner, B. **29**, 157.

[2] Oelker, B **24**, 2593.

Efter surgörning med ättiksyra fälles lösningen med vatten. En olja utfaller, som så småningom stelnar kristalliniskt. Produkten omkristalliseras trenne gånger ur alkohol. Smältpunkt 98—98,5°.

Föreningen bildar hvita, tillspetsade nålar, lättlösliga i organiska lösningsmedel.

Analys:

0,1876 gr. substans gaf 0,3802 gr. CO_2, 0,0584 gr. H_2O och 0,0432 gr. Br.

	Ber. för $C_{16}H_{11}O_4Br$	Funnet
C	55,33	55,27
H	3,20	3,48
Br	23,03	23,03

Benzoyl-[3-nitrocinnamenyl]-oxidoetan.

$$C_6H_5 . CO . \underset{\diagdown\ \diagup \atop O}{CH . CH} . CH = CH . C_6H_4 . NO_2.$$

Beräknade mängder m-nitrokanelaldehyd och bromacetofenon kondenseras i alkohollösning. Reaktionsprodukten utkristalliserar långsamt. Den renas genom omlösning ur alkohol, hvari den är tämligen svårlöslig. Föreningen utfaller i form af små, otydligt utbildade gula kristaller, som smälta vid 115—116°.

Analys:

1) 0,1757 gr. substans gaf 0,4446 gr. CO_2 och 0,0715 gr. H_2O.

2) 6,029 mgr. substans gaf enligt Pregl 0,252 kcm. kväfgas vid 18° och 750 mm. tryck.

	Ber. för $C_{17}H_{13}O_4N$	Funnet I	II
C	69,13	69,01	—
H	4,44	4,55	—
N	4,75	—	4,84

3-Fenyl-1.2-oxido-propanon-(3)-benzaldehyd-(1.4).

$$C_6H_5CO.CH.CH.C_6H_4.CHO.$$
(O-brygga mellan de två CH)

4 gr. tereftalaldehyd och 6 gr. bromacetofenon (molekylära mängder) lösas i 150 kcm. alkohol och kondenseras med 0,77 gr. natrium vid en temperatur af + 3—6°. Mot slutet af alkalitillsatsen börjar en hvit fällning uppstå, hvilken efter 12 timmar frånfiltreras. Den består till största delen af diglycid (se sid. 96).

Moderluten fälles med vatten. En olja utfaller, som inom kort stelnar till en kristallkaka. Utbyte 4,7 gr. Efter upprepad omkristallisation ur alkohol, hvari föreningen är lättlöslig, erhålles den som färglösa nålar, hvilka långsamt smälta vid 116—119°.

Analys:

0,1494 gr. substans gaf 0,4182 gr. CO_2 och 0,0686 gr. H_2O.

	Ber. för $C_{16}H_{12}O_3$	Funnet
C	76,16	76,34
H	4,80	5,14

Anisoyl-anisyl-oxidoetan.

$$CH_3O.C_6H_4.CO.CH.CH.C_6H_4.OCH_3.$$
(O-brygga mellan de två CH)

3 gr. kloracetylanisol och 3,3 gr. anisaldehyd löstes i 75 kcm. alkohol, hvilken därefter kyldes till 0°, hvarvid en stor

del af klorketonen utkristalliserade. Natriumetylat beredt af 0,37 gr. natrium tillsattes ur en byrett droppvis under omskakning. Klorketonen gick långsamt i lösning, samtidigt som kondensationsprodukten började utfalla. Denna vägde efter frånfiltrering och torkning 4,1 gr. Alkoholattillsättningen tar 12 timmar i anspråk, då man efter hvarje tillsats bör vänta, tills lösningen blifvit neutral.

Föreningen, som är mycket lättlöslig i kokande alkohol, svårlöslig däremot i kall, smälte efter tillräcklig omkristallisation vid 118—119°; den utfaller ur alkohollösningen som glänsande kristallfjäll (rombiska taflor).

Analys:

5,280 mgr. substans gaf enligt Pregl 13,91 mgr. CO_2 och 2,60 mgr. H_2O.

	Ber. för $C_{17}H_{16}O_4$	Funnet
C	71,80	71,85
H	5,68	5,51

Acetyldifenacyl.

5 gr. bromacetofenon och 4,1 gr. benzoylaceton (1 mol.) löstes i alkohol. Till denna lösning sattes långsamt alkoholat beredt af 0,57 gr. natrium. Lösningen var efter tillsatsen starkt alkalisk. Efter 2 dygn hade en riklig mängd dels kubiska, dels nålformiga kristaller utfallit. Genom försiktig slamning kunde de båda kristallslagen till största delen skiljas från hvarandra, hvarefter de renades genom upprepad omkristallisation ur alkohol.

Acetyldifenacyl bildar färglösa kubiska kristaller, som lätt lösa sig i alkohol och smälta vid 88—89°.

Ett nyframställdt preparat färgas i alkohollösning af järnklorid brunt. Efter någon tids förvaring erhålles ej längre någon momentan enolreaktion; denna framträder ånyo, om den med järnklorid försatta lösningen får stå några timmar vid rumstemperatur eller upphettas några ögonblick till kokning.

Analys:

0,1658 gr. substans gaf 0,4680 gr. CO_2 och 0,0874 gr. H_2O.

	Ber. för $C_{18}H_{16}O_3$	Funnet
C	77,11	76,99
H	5,75	5,90

Kokas en alkohollösning af föreningen med natriumhydrat några minuter, erhålles vid afsvalning eller efter fällning med vatten en substans med smältpunkt 144°, identisk med den i nålar kristalliserande biprodukt, som erhölls vid framställningen af acetyldifenacyl.

Föreningen visar sig vara

Difenacyl.

Härmed har en ny metod erhållits för framställning af denna förening, som enligt hittills gängse metoder har varit ganska svårtillgänglig. Man förfar lämpligast på följande sätt:

1 mol. benzoylaceton löses i alkohol och försättes med 1 mol. natriumalkoholat. Lösningen värmes och försättes i småportioner med en alkohollösning af 1 mol. bromacetofenon, hvarpå tillsättes ytterligare 1 mol. alkoholat, och uppvärmningen fortsättes på vattenbad omkring $^1/_2$ timme. Därpå surgöres lösningen med ättiksyra och utfallande difenacyl omkristalliseras ur alkohol. Smältpunkt 144°.

Utbytet är kvantitativt.

Analys:

0,1543 gr. substans gaf 0,4552 gr. CO_2 och 0,0842 gr. H_2O.

	Ber. för $C_{16}H_{14}O_2$	Funnet
C	80,64	80,45
H	5,92	6,10

1.3-Diketoner.

Framställning af m-nitro-α-oxibenzalacetofenon och p-klor-α-oxibenzalacetofenon.

För framställning af en 1.3-diketon är det egentligen endast tvenne metoder, som komma i betraktande:

kondensation af en syreester med en (metyl)keton[1]

$$R.CO.OC_2H_5 + CH_3.CO.R_1 = R.CO.CH_2.CO.R_1 + C_2H_5.OH$$

samt inverkan af alkali på dibromider af omättade ketoner.[2]

Denna senare metod torde för aromatiska diketoner vara den fördelaktigaste.

Reaktionen förlöper i flera stadier. Som primär produkt uppträder en monobromid,

$$R.CH\,Br.CH\,Br.CO.R_1 - H\,Br \rightarrow R.C\,Br = CH.CO.C_6H_5,$$

i hvilken alkali ersätter brom med hydroxyl. Utföres reaktionen med alkali-alkoholat, har därvid som mellanprodukter i flera fall isolerats eterartade föreningar,[3]

$$R.\underset{\dot{O}CH_3,\,(OC_2H_5)}{C} = CH.CO.R_1$$

som lätt förtvålas till motsvarande keto-enoler,

$$R.\underset{\dot{O}H}{C} = CH.CO.R_1$$

---

[1] Claisen, Ehrhardt, B. **22**, 1009.

[2] Wislicenus, A. **308**, 219.

[3] Jfr Pond, Shoffstall, Am. Soc. **22**, 665; Ruhemann, Watson, Soc. **85**, 456.

Enligt Wieland[1] förlöper reaktionen mellan dibromiden och alkali under primär bildning af acetylenderivat.

För framställning af m-"nitrodibenzoylmetan" utgick jag från den af Sorge[2] framställda m-nitrobenzalacetofenondibromiden,

$$C_6H_5 . CO . CH\,Br . CH\,Br . C_6H_4 . NO_2.$$

Kokas denna med metylalkohol under tillsättande af 2 mol. kaliumhydrat, går den hastigt i lösning under bildning af en metyleter

$$C_6H_5 . CO . CH = \underset{\dot{O}CH_3}{C} . C_6H_4 . NO_2,$$

hvilken af syror eller alkalier lätt öfverföres i den sökta ketonen

$$C_6H_5 . CO . CH = \underset{\dot{O}H}{C} . C_6H_4 . NO_2.$$

Vid ett senare tillfälle har jag, då erforderlig mängd brom för syntetiserande af m-nitrobenzalacetofenondibromiden ej stod till mitt förfogande, framställt föreningen på ett annat sätt.

Enligt en iakttagelse af Claisen[3] sönderdelas acetyldibenzoylmetan af syror eller alkalier i ättiksyra och dibenzoylmetan.

Genom inverkan af m-nitrobenzoylklorid[4] på natriumbenzoylaceton framställde jag acetyl-m-nitrodibenzoylmetan, hvilken, utan att ur lösningen isoleras, sönderdelades med saltsyra, hvarvid m-nitrodibenzoylmetan i godt utbyte erhölls:

[1] B. **37**, 1148.
[2] B. **35**, 1068.
[3] A. **277**, 192.
[4] Cahours, A. ch. [3] **23**, 339.

$$C_6H_5 . \underset{\dot{O}Na}{C} = CH . CO . CH_3 + Cl . CO . C_6H_4 . NO_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5 . CO . \underset{\dot{C}O . C_6H_4 . NO_2}{CH} . CO . CH_3$$

I likhet med dibenzoylmetan är m-nitroderivatet ingen diketon i sträng bemärkelse utan en *keto-enol*. Dess alkohollösning färgas af järnklorid momentant brunviolett och fälles kvantitativt af kopparacetat. — Titrering enligt Kurt Meyer[1] ger inom felgränserna en enolhalt af 100 %.

Keto-enolen kan a priori tillskrifvas tvenne konstitutioner:

I $$C_6H_5 . CO . CH = \underset{\dot{O}H}{C} . C_6H_4 . NO_2$$

II $$C_6H_5 . \underset{\dot{O}H}{C} = CH . CO . C_6H_4 . NO_2$$

Formel I, som närmast öfverensstämmer med föreningens bildningssätt, bevisas däraf, att föreningen vid oxidation med kaliumpermanganat ger m-nitrobenzoesyra och benzoylmyrsyra

$$C_6H_5 . CO . CH = \underset{\dot{O}H}{C} . C_6H_4 . NO_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5 . CO . CO . OH + NO_2 . C_6H_4 . CO . OH$$

Som utgångsmaterial för framställningen af p-klordibenzoylmetan tjänade p-klorbenzalacetofenon.[2] Bromeras denna i isättika, erhållas tvenne isomera bromider $C_{15}H_{11}OClBr_2$ med smältpunkterna 180° och 126° respektive, hvilka båda med alkoholiskt kali ge diketonen.

[1] B. **44**, 2718.

[2] v. Valter, Raetze, J. pr. [2] **65**, 280.

De böra båda ha konstitutionen

$$C_6H_5 . CO . \underset{Br}{CH} . \underset{Br}{CH} . C_6H_4Cl$$

Förut är kändt, att benzalacetofenon vid bromering i eterlösning kan ge tvenne bromider[1] $C_{15}H_{12}OBr_2$, en svårlöslig, smp. 157°, och en lättlöslig, smp. 108—109°.

Äfven p-klordibenzoylmetan förhåller sig vid titrering som en ren keto-enol: dess lösning färgas af järnklorid och fälles med kopparacetat.

Experimentellt.

3-Nitro-α-oxibenzalacetofenon.

I. Som utgångsmaterial användes den af Sorge framställda 3-nitrobenzalacetofenondibromiden, hvilken erhölls genom att bromera 3-nitrobenzalacetofenon i kloroformlösning. För att få ett godt utbyte måste man därvid beakta, att dibromiden i motsats till Sorges uppgifter är tämligen löslig i kloroform, hvarför man genom moderlutens afdestillering eller genom tillsats af dubbla volymen alkohol erhåller nya kvantiteter af dibromiden.

För framställning af diketonen förfar man lämpligast på följande sätt.

50 gr. dibromid och 150 gr. metylalkohol upphettas till kokning på vattenbad under kylare. Därefter tillsättes under liflig omskakning och i små portioner en lösning af 15 gr. (2 mol. = 13,6 gr.) kaliumhydrat i 50 kcm. metylalkohol. Tillsättningen varar c:a 8 minuter. Då hälften af alkalit blifvit tillsatt, har all dibromiden gått i lösning. Reaktionsblandningen är hela tiden färglös, först mot slutet färgas den gulbrun, ett

[1] Pond, York, Moore, Am. Soc. **23**, 790.

tecken på att reaktionen är slutförd. Man tillsätter nu 50 kcm. konc. klorvätesyra och kokar 10 minuter på vattenbad, hvarpå lösningen fullständigt fälles med vatten. Den urskilda gula kristallmassan är efter en omkristallisation ur isättika fullt ren. Utbyte omkring 80 % af det beräknade.

II. För framställning af acetyl-nitrodibenzoylmetan användes det af CLAISEN[1] för acetyldibenzoylmetan utarbetade förfarandet.

8,1 gr. benzoylaceton löstes i 75 kcm. alkohol; dessutom bereddes en lösning af 2,3 gr. natrium i 50 kcm. alkohol samt löstes 9,3 gr. m-nitrobenzoylklorid i absolut eter till en volym af 20 kcm.

Till benzoylacetonlösningen sattes vid 0° 5 kcm. etylat och efter omskakning 2 kcm. nitrobenzoylklorid. Reaktionsblandningen fick därpå stå 10 min. vid rumstemperatur, kyldes åter till 0° samt försattes med en etylat- och en kloridportion o. s. v.

Då allt var tillsatt fick lösningen stå 4 timmar vid 0° och 14 timmar vid rumstemperatur.

Vid tillsats af vatten erhölls en starkt gul, fullt klar lösning, hvilken vid surgörning med ättiksyra urskilde en gulbrun olja, som ej kunde bringas att kristallisera. — Den kokades då med alkohol försatt med några kcm. konc. saltsyra. Vid afsvalnandet utföll nitrooxibenzalacetofenon i rent tillstånd. Utbyte 7 gr.

Föreningen bildar gula, mikroskopiska kristallgyttringar af en korall-liknande struktur med smältpunkt 135°. Den är lättlöslig i isättika, benzol och kloroform, svårare i metyl- och etylalkohol, mycket svårlöslig i eter och ligroin. Föreningen kan utan nämnvärd sönderdelning destilleras i vakuum; kokpunkt 245—247° vid 17 mm. tryck.

[1] A. **291**, 59.

Analys:

1) 0,1793 gr. substans gaf 0,4374 gr. CO_2 och 0,0731 gr. H_2O.

2) 0,1729 gr. substans gaf 7,7 kcm. kväfgas vid 16° och 747 mm. tryck.

	Ber. för $C_{15}H_{11}O_4N$	Funnet I	Funnet II
C	66,89	66,53	—
H	4,12	4,56	—
N	5,21	—	5,17

En alkohollösning af diketonen färgas af järnklorid intensivt brunviolett.

Enoltitrering enligt Kurt Meyer gaf följande värden:

1) 0,0529 gr. substans förbrukade 4,45 kcm. 0,08929 N tiosulfatlösning;

2) 0.0658 gr. substans förbrukade 5,30 kcm. 0,08929 N tiosulfatlösung;

Funnet	I	101,0 % enol
„	II	96,7 „ „
Med.		98,9 „ „

Trots att föreningen är en ren enol, reagerar den ej med fenylisocyanat, ej heller i alkalisk lösning med dimetylsulfat.

En alkohollösning af ketonen ger med kopparacetat ett olösligt *kopparsalt*. Detta är ett grönaktigt, kristalliniskt pulver, olösligt i de vanliga organiska lösningsmedlen, lösligt i pyridin.

Analys: 0,4489 gr. substans gaf 0,0598 gr. CuO.

	Ber. för $C_{30}H_{20}O_8N_2Cu$	Funnet
Cu	10,60	10,65

Oxidation af diketonen med kaliumpermanganat.

6 gr. keton löstes i benzol och försattes under liflig omskakning med en soda-alkalisk lösning af 7 gr. kaliumpermanganat. Reaktionen gick till en början mycket trögt och måste understödjas genom uppvärmning på vattenbad; mot slutet förlöpte den lätt under tydlig värmeutveckling. Öfverskott af permanganat sönderdelades genom uppvärmning med alkohol. Efter frånfiltrering af mangansuperoxiden separerades benzolskiktet och vattenlösningen surgjordes med svafvelsyra. En hvit fällning erhölls, som jämte något af en icke närmare undersökt substans bestod af m-nitrobenzoesyra. (Utbyte 2 gr.) Då denna icke kunde genom omkristallisation erhållas ren, löstes substansen i natronlut och skakades med dimetylsulfat, hvarvid m-nitrobenzoesyrans metylester med smältpunkt 78° erhölls i förträffligt utbyte. Föreningen identifierades genom blandprof med metylester framställd ur ett från Kahlbaum erhållet preparat af m-nitrobenzoesyra.

Moderluten utskakades med eter, och eterlösningen afdunstades till torrhet. I återstoden påvisades benzoylmyrsyra genom smältpunkten och den karakteristiska färgreaktionen med tiofenhaltig benzol och konc. svafvelsyra.

Metyleter af 3-nitro-α-oxibenzalacetofenon.

Denna förening uppträder som mellanprodukt vid framställningen af diketonen.

För att isolera föreningen afbrytes operationen omedelbart efter alkali-tillsatsen genom att hastigt afkyla lösningen samt neutralisera med ättiksyra, hvarefter fälles med vatten. En halffast smet erhålles, som, utrörd med alkohol, så småningom stelnar kristalliniskt. Omkristalliserad upprepade gånger ur metylalkohol erhålles föreningen i form af långa hvita, sam-

manfiltade kristallnålar med smältpunkt 91°. Den är svårlöslig i ligroin, eljes mycket lättlöslig i alla pröfvade lösningsmedel.

Analys:

1) 0,2029 gr. substans gaf 0,5043 gr. CO_2 och 0,0855 gr. H_2O.

2) 0,1919 gr. substans gaf 8,5 kcm. kväfgas vid 16° och 738 mm. tryck.

	Ber. för $C_{16}H_{13}O_4N$	Funnet I	II
C	67,82	67,78	—
H	4,63	4,71	—
N	4,94	—	5,08

3-Nitro-α-brombenzalacetofenon.

Föreningen bildas som första produkt vid inverkan af alkali på m-nitrobenzalacetofenondibromid. Den erhålles lättast på följande sätt.

5 gr. dibromid kokas med en lösning af 3,3 gr. krist. natriumacetat i etylalkohol. Efter ½ timme har bromiden gått i lösning. Man fäller med vatten, hvarvid en olja erhålles, som, om den utröres med alkohol, så småningom stelnar. Omkristalliseras 2 gånger ur alkohol.

Bromiden bildar långa vackra, färglösa nålar, med smältpunkt 97—98°, lättlösliga i alkohol, kloroform, benzol och isättika, svårlösliga i ligroin. Analys I och II.

Samma förening erhålles, om dibromiden några ögonblick värmes med pyridin. Tillsätter man därpå alkohol, utfalla vid afsvalning kristaller, som efter tillräcklig omkristallisation visa sig identiska med dem, som vunnits enligt första metoden. Analys III.

Analys:

1) 0,2283 gr. substans gaf 0,4566 gr. CO_2 och 0,0636 gr. H_2O.

2) 0,2034 gr. substans gaf 0,0493 gr. Br.

3) 0,3086 gr. substans gaf 11,3 kcm. kväfgas vid 15° och 757 mm. tryck.

	Ber. för $C_{15}H_{10}O_3NBr$	I	Funnet II	III
C	54,22	54,55	—	—
H	3,04	3,12	—	—
N	4,22	—	—	4,32
Br	24,07	—	24,24	—

4-Klorbenzalacetofenondibromid.

4-Klorbenzalacetofenon (15 gr.) uppslammas i 50 gr. isättika och försättes i småportioner med en lösning af 10 gr. brom i 20 gr. isättika. De första tillsatserna affärgas trögt, de senare nästan momentant. Reaktionsblandningen stelnar till slut till en tjock kristallgröt, som affiltreras och lufttorkas. Utbyte 23 gr.

För analys omkristalliseras en del däraf ur isättika, hvarvid den rena bromiden erhålles i form af hvita, i de flesta lösningsmedel svårlösliga kristallnålar med smältpunkt 178—180°. Fortsättes upphettningen börjar smältan vid 190—193° att sönderdelas under gasutveckling och brunfärgning.

Analys:

0,1710 gr. substans gaf 0,2794 gr. CO_2, 0,0447 gr. H_2O och 0,0828 gr. Cl + Br.

	Ber. för $C_{15}H_{11}OClBr_2$	Funnet
C	44,73	44,56
H	2,76	2,92
Cl + Br	48,53	48,42

Moderluten efter ofvannämnda substans gaf med vatten en hvit fällning. Ur denna kunde genom omkristallisation ur alkohol isoleras en lättlöslig i tunna nålar kristalliserande isomer bromid med smältpunkt 125—126° och sönderdelningspunkt 142—143°.

Analys:

0,1804 gr. substans gaf 0,2959 gr. CO_2, 0,0459 gr. H_2O och 0,0875 gr. Cl+Br.

	Ber. för $C_{15}H_{11}OClBr_2$	Funnet
C	44,73	44,73
H	2,76	2,85
Cl+Br	48,53	48,50

4-Klor-α-oxibenzalacetofenon.

Dibromiden kokas med etylalkohol under returkylare under tillsats af 3 mol. kaliumhydrat löst i minsta mängd vatten. Alkalit tillsättes i småportioner, allt efter som det förbrukas. Lösningen surgöres därefter starkt med konc. klorvätesyra, och kokningen fortsättes ½ timme. Vatten fäller ur reaktionsblandningen en olja, som snart stelnar.

Den så erhållna diketonen kan ej genom enbart omkristallisering erhållas ren, då den utfaller ur lösningar i en af tunna, sammanfiltade nålar bestående, ytterst voluminös fällning, hvilken rycker med sig i lösning befintliga ämnen.

Ketonen löstes för rening i alkohol samt fälldes fullständigt med en metylalkohollösning af kopparacetat. Det så erhållna *kopparsaltet* tvättades på filtrum med varm alkohol, samt omkristalliserades ur kokande isättika, hvarur det vid afsvalning anskjuter i form af väl utbildade, mörkgröna, rosettformiga kristallgrupperingar.

Det rena kopparsaltet kokades med alkohol under tillsats af konc. saltsyra tills allt gått i lösning, hvarefter fälldes med vatten. Den så erhållna ketonen underkastades slutligen omkristallisation ur metylalkohol. Den bildar gulhvita kristallnålar med smältpunkt 89°.

Analys:

0,1858 gr. substans gaf 0,4732 gr. CO_2, 0,0740 gr. H_2O och 0,0254 gr. Cl.

	Ber. för $C_{15}H_{11}O_2Cl$	Funnet
C	69,63	69,46
H	4,29	4,46
Cl	13,72	13,67

Titrering enligt Kurt Meyer:

0,1621 gr. substans erfordrade 12,57 kcm. 0,0999 N tiosulfatlösning.

Funnen enolhalt 100,1 %.

Benzoyl-[3-nitrofenyl]-oxidoetans reaktionsförhållanden.

För att närmare undersöka den klass oxidoföreningar, som i det föregående beskrifvits, valdes som studieobjekt benzoyl-3-nitrofenyl-oxidoetan såsom varande den lättast tillgängliga föreningen.

Detta val visade sig så småningom vara mindre lyckligt. Oxiden besitter en stark tendens att vilja förhartsas eller försmetas framför allt i sura eller alkaliska lösningar; dessutom är den betydligt svårlöslig, hvarför vid reaktioner i allmänhet högre temperatur är nödvändig, hvarvid denna försmetningstendens ytterligare stegras.

Inverkan af halogenvätesyror.

Inverkan af *klorväte* på en organisk oxid — den inversa Würtzska reaktionen — är det klassiska exemplet på oxidernas additionsreaktioner. Denna inverkan förlöper hos de enklaste oxiderna glatt och synnerligen energiskt. Så utfäller etylenoxid hydrater ur en vattenlösning af ett flertal metallklorider under bildande af etylenklorhydrin — en reaktion, som, missuppfattad, gifvit anledning till talet om oxidoföreningarnas basisitet.

Inverkan af klorväte på "nitroglyciden" leder uppenbarligen till ett flertal produkter.

I alkohol med flera lösningsmedel erhålles blott en smet, ur hvilken inga kristalliserande produkter låta isolera sig. Endast genom påfinnande af ett par lösningsmedel, som med klorhydrinen ger välkristalliserande, relativt svårlösliga *additionsprodukter*, nämligen koltetraklorid och isättika, har denna erhållits i rent tillstånd.

A priori kan klorhydrinen tillskrifvas tvenne formler (I, II), allteftersom kloren anlagrar sig till den ena eller den andra af oxidoringens kolatomer:

$$\text{I.} \qquad C_6H_5 . CO . \overset{OH}{\underset{|}{C}}H . \overset{Cl}{\underset{|}{C}}H . C_6H_4 . NO_2$$

$$\text{II.} \qquad C_6H_5 . CO . \overset{Cl}{\underset{|}{C}}H . \overset{OH}{\underset{|}{C}}H . C_6H_4 . NO_2 .$$

Den ifrågavarande föreningen tillkommer formel (I), och är 1-fenyl-3-[3-nitrofenyl]-2-oxi-3-klor-propanon-(1).

Denna formel kan ledas i bevis på tvenne sätt:

A. Vid försiktig behandling med fenylhydrazin erhålles en fenylhydrazon,

$$\text{III.} \qquad C_6H_5 . \underset{N}{C} . \overset{OH}{\underset{|}{C}}H . \overset{Cl}{\underset{|}{C}}H . C_6H_4 . NO_2,$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad N \text{——} NH . C_6H_5$$

som vid kokning i alkohollösning afspjälkar klorväte under uppkomsten af en 4-oxipyrazolin,

$$\text{IV.} \qquad C_6H_5 . \underset{N}{C} . \overset{OH}{\underset{|}{C}}H . CH . C_6H_4 . NO_2,$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad N \qquad N . C_6H_5$$

som kristalliserar i orangefärgade nålar med smältpunkten 200°, och visar Knorrs pyrazolinreaktion.

Behandlas den i pyridinlösning i köld med 1 mol. benzoylklorid erhålles ett benzoylderivat. Tillsätter man i stället 2 mol. benzoylklorid samt värmer lösningen en kort stund på vattenbad, afspjälkas vatten, och man erhåller 1 . 3-difenyl-5-[3-nitrofenyl]-pyrazol

$$\text{V.}\qquad C_6H_5 . \underset{\underset{N}{\|}}{C} . CH = \underset{\underset{N . C_6H_5}{|}}{C} . C_6H_4 . NO_2$$

identisk med den, som direkt erhålles ur glyciden med fenylhydrazin (se sid. 53).

B. Upphettas klorhydrinen en tid till omkring 80°, afspjälkas klorväte kvantitativt, och man erhåller en gulhvit, vid 118° smältande förening, som är keto-enol-formen till en α-diketon, nämligen 1-fenyl-3-[3-nitrofenyl]-propandion-(1 . 2).

$$\text{VI.}\qquad \begin{array}{l} C_6H_5CO . \overset{\overset{OH}{\cdot}}{C}H . \overset{\overset{Cl}{\cdot}}{C}H . C_6H_4 . NO_2 - HCl = \\ = C_6H_5 . CO . \overset{\overset{OH}{\cdot}}{C} = CH . C_6H_4 . NO_2 \end{array}$$

Den ger i alkohollösning intensiv järnkloridreaktion, samt ger vid Meyers enoltitrering värden, som tyda på en fullständig enolisering.

Föreningen karakteriseras vidare som en α-diketon genom att med ortofenylendiamin ge ett kinoxalinderivat (VII)

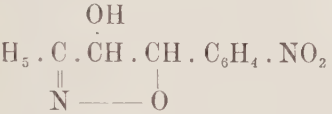
$$\text{VII.}\qquad \begin{array}{r} C_6H_5 . C = N \\ NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . \overset{|}{C} = N \end{array} \Big\rangle C_6H_4$$

samt att med kalilut undergå benzilsyreomlagring:

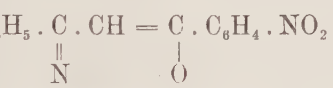
$$\text{VIII.}\qquad \begin{array}{l} C_6H_5 . CO . CO . CH_2 . C_6H_4 . NO_2 + H_2O = \\ \qquad = \begin{array}{r} C_6H_5 \\ NO_2 . C_6H_4 . CH_2 \end{array} \Big\rangle C \Big\langle \begin{array}{l} OH \\ CO . OH \end{array} \end{array}$$

Behandlas klorhydrinen i alkohollösning med 1 mol. natriumalkoholat återbildas glyciden.

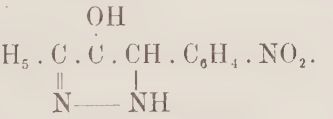
Med hydroxylaminacetat i alkohollösning reagerar klorhydrinen redan i köld med lätthet under uppkomsten af en förening $C_{15}H_{12}O_4N_2$, hvilken genom sitt bildningssätt får uppfattas som en 4-oxiisoxazolin:

IX. 

Med acetylklorid i pyridin erhålles ett acetylderivat, och med svafvelsyra i isättikelösning ger den under vattenutträde motsvarande isoxazol (se sid. 63)

X. 

I likhet med fenylhydrazin reagerar hydrazinhydrat med klorhydrinen under bildning af oxipyrazolin,

XI. 

Vid ett tillfälle har dock under betingelser, som icke närmare utredts, en helt annan produkt erhållits. Denna, som har sammansättningen $C_{15}H_{15}O_2N_3$, kristalliserar i intensivt gula nålar med smältpunkten 165°. Föreningen kan tänkas ha uppkommit på så sätt, att karbonylgruppen och kloratomen reagerat med hvar sin hydrazinmolekyl under bildning af en hydrazin-hydrazon, hvarvid samtidigt 1 molekyl vatten afspjälkats, hvarefter ringslutning inträdt under uppkomsten af en pyrazolin:

$$C_6H_5 . C(=N . NH_2) . CH = C(-NH . NH_2) . C_6H_4 . NO_2 \rightarrow C_6H_5 . C(=N-) . CH_2 . C(-NH-) . C_6H_4 . NO_2 .$$

Bromväte reagerar med glyciden analogt med klorväte. Bromhydrinen är dock betydligt obeständigare, smälter under utveckling af HBr samt sönderdelas delvis redan vid omkristallisation.

Jodväte reagerar med glycider dels under reduktion, dels under bildning af jodhydriner.

På ketoxidoföreningar verkar jodväte uteslutande reducerande, i det att oxidosyret utträder och ersättes med en dubbelbindning. Så ger enligt Darzens[1] dimetylglycidsyreetylester dimetylakrylsyreester

$$(CH_3)_2C(-O-)CH . CO . OC_2H_5 \rightarrow (CH_3)_2C = CH . CO . OC_2H_5.$$

Analogt förhåller sig benzoyl-3-nitrofenyl-oxidoetan. Den ger med jodväte mycket glatt m-nitrobenzalacetofenon:

$$C_6H_5 . CO . CH(-O-)CH . C_6H_4 . NO_2 + 2\,HJ =$$

$$= H_2O + J_2 + C_6H_5 . CO . CH = CH . C_6H_4 . NO_2$$

Det karakteristiska för denna reaktion är dess *utomordentliga känslighet. Redan en så ringa jodvätekoncentration, som föreligger i en lösning af jodkalium i isättika, är fullt tillräcklig för att snabbt slutföra reaktionen.*

I denna form lämpar sig reaktionen väl som ett kvalitativt prof på glycider af föreliggande konstitutionstyp. Vid utförandet öfvergjutes profvet i fråga, jämte några korn jodkalium

[1] C. r. **150**, 1243

(bättre är jodnatrium såsom lättlösligare) med isättika. Vid uppvärmning, ofta redan i köld, erhålles en brun färg af fri jod. Som handelns jodider oftast äro jodathaltiga, får man taga hänsyn till den färgning, som jodiden ensam framkallar.

Samtliga i detta arbete som oxider karakteriserade föreningar visa denna reaktion. Dessutom har med positivt resultat pröfvats: α- och β-"klor"- och "bromdifenacyl" och fenylmetylglycidsyreetylester. Reaktionen mellan nitroglyciden och jodkalium i isättikelösning har följts kvantitativt genom titrering med natriumtiosulfat. Det visar sig därvid, att reaktionen ej förlöper fullständigt i enlighet med ofvanstående reaktionsformel, men att oberoende af koncentration och upphettningstid förhållandet mellan mängderna $\frac{\text{frigjord jod}}{\text{beräknad jod}}$ alltid är detsamma eller = 0,88.

En nära till hands liggande förklaring, att en jämvikt inställer sig,[1] motsäges däraf, att en ökning af jodvätekoncentrationen ej medför någon ändring i nämnda förhållande.

Sannolikt är förloppet vid reduktionen icke entydigt, utan är det sekundära processer, som samtidigt göra sig gällande.

Med *kväfverätesyra* i form af en lösning af natriumazid i isättika reagerar glyciden ehuru långsamt vid svag uppvärmning. Lösningen ger vid fällning med vatten en gul olja, som i lindrig värme sönderdelas under liflig gasutveckling. Den har ej kunnat bringas att kristallisera.

Om reaktionen med *rodanvätesyra* se sid. 70.

Experimentellt.

1-Fenyl-3-[3-nitrofenyl]-2-oxi-3-klor-propanon-(1).

Klorvätets inverkan på glyciden förlöper olika hastigt i olika lösningsmedel, men leder ständigt till samma produkt.

[1] Jfr inverkan af jod på isobutylen (se sid. 3).

I etylalkohol förlöper reaktionen mycket fort, något långsammare blir förloppet i isättika och kloroform. I ren koltetraklorid och benzol blir inverkan föga eller ingen. Bästa lösningsmedel har koltetraklorid försatt med 10 % kloroform visat sig vara.

För framställning af klorhydrinen öfvergjutes den finpulveriserade glyciden med en dylik blandning, hvarpå torr klorvätegas inledes under afkylning och liflig omskakning, tills allt har gått i lösning. Lösningen koncentreras därpå hastigt vid rumstemperatur i vakuum för att så fort som möjligt befrias från öfverskott af klorväte.

Ur den tillräckligt koncentrerade lösningen kristalliserar en additionsförening mellan klorhydrinen och koltetraklorid, som renas genom omkristallisation. Förvaras denna en tid i luft eller i exsickator, förlorar den lätt CCl_4, och den fria klorhydrinen återstår.

Den kristalliserar i hvita, prismatiska kristaller, lättlösliga i de flesta lösningsmedel. Smältpunkt 100—100,5°.

Utbytet är omkring 50 % af det beräknade.

Analys:

0,2186 gr. substans gaf 0,4743 gr. CO_2, 0,0811 gr. H_2O och 0,0254 gr. Cl.

	Ber. för. $C_{15}H_{12}O_4NCl$	Funnet
C	58,91	59,17
H	3,96	4,15
Cl	11,60	11,62

Klorhydrinen äger som nämndt stor förmåga att bilda *additionsföreningar* med de mest olikartade lösningsmedel. Dessa dubbelföreningar äro dock mycket obeständiga och vittra starkt i luften, hvarför det är mycket svårt att erhålla analys-

rena substanser. Deras smältpunkter variera allt efter upphettningshastigheten; de kunna alltså ej tjäna till att karakterisera föreningarna. Upphettar man långsamt, erhålles den rena klorhydrinens smältpunkt.

Additionsföreningen med alkohol,

$$C_{15}H_{12}O_4NCl + 3\,C_2H_5 . OH,$$

erhålles genom omkristallisation af den rena klorhydrinen ur absolut alkohol och bildar mycket lättlösliga, hvita prismer.

Analys:

0,5665 gr. substans förlorade i vakuumexsickator 0,1756 gr. i vikt.

Beräknadt	C_2H_6O	31,13
Funnet	C_2H_6O	31,10.

Additionsföreningen med isättika,

$$C_{15}H_{12}O_4NCl + CH_3 . COOH,$$

kristalliserar vid afkylning af en lösning af klorhydrinen i minsta mängd varm isättika såsom långa, trådfina kristallnålar.

Analys:

0,3430 gr. substans förlorade i vakuumexsickator 0,0560 gr. i vikt.

Beräknadt	$C_2H_4O_2$	16,42
Funnet	$C_2H_4O_2$	16,33.

Additionsföreningen med koltetraklorid,

$$C_{15}H_{12}O_4NCl + CCl_4,$$

är relativt svårlöslig och utfaller som prismatiska kristaller.

Analys:

0,5033 gr. substans förlorade vid upphettning till 60° 0,1626 gr. i vikt.

Beräknadt CCl_4 33,49

Funnet CCl_4 32,31.

Benzoylderivat af klorhydrinen.

Klorhydrinen låter sig medelst Schotten-Baumannska metoden lätt öfverföras i ett benzoylderivat.

För detta ändamål skakas klorhydrinen med 10-procentig natronlut under tillsats af ett öfverskott af benzoylklorid. Den bildade föreningen afskiljer sig som hårda kristallkakor, hvilka för vidare rening omkristalliseras ur alkohol. Föreningen erhålles därvid som färglösa, sneda prismer, svårlösliga i alkohol, med smältpunkt 147°.

Analys:

0,1908 gr. substans gaf 0,4520 gr. CO_2, 0,0690 gr. H_2O och 0,0162 gr. Cl.

	Ber. för $C_{22}H_{16}O_5NCl$	Funnet
C	64,45	64,61
H	3,94	4,05
Cl	8,65	8,49

Fenylhydrazon af klorhydrinen.

4,2 gr. klorhydrin och 3,0 gr. fenylhydrazin (2 mol.) löstes i 20 kcm. alkohol samt upphettades 1 minut till kokning. Vid afsvalning stelnade lösningen till en gröt af kristallnålar, hvilka affiltrerades och tvättades med något kall alkohol. Ur moderluten utföll under natten fenylhydrazonen i form af små gula, kubiska kristaller, hvilka under gasutveckling smälte vid 104°.

Analys:

0,1819 gr. substans gaf 0,4227 gr. CO_2, 0,0795 gr. H_2O och 0,0159 gr. Cl.

	Ber. för $C_{21}H_{18}O_3N_2Cl$	Funnet
C	63,70	63,38
H	4,59	4,89
Cl	8,96	8,74

1.3-Difenyl-5-[3-nitrofenyl]-4-oxi-pyrazolin

erhålles i kvantitativt utbyte vid tillräckligt lång kokning af en alkohollösning af klorhydrinen med fenylhydrazin och utgjorde hufvudbeståndsdelen af den vid framställningen af hydrazonen erhållna fällningen. Genom omkristallisation ur alkohol erhålles föreningen i rent tillstånd. Den bildar långa orangefärgade kristallnålar med smältpunkt 200°.

Analys:

1) 0,1669 gr. substans gaf 0,4305 gr. CO_2 och 0,0713 gr. H_2O.

2) 0,1510 gr. substans gaf 15,0 kcm. kväfgas vid 18° och 753 mm. tryck.

	Ber. för $C_{21}H_{17}O_3N_3$	Funnet I	Funnet II
C	70,16	70,35	—
H	4,77	4,78	—
N	11,70	—	11,55

Föreningen visar inga basiska egenskaper. En lösning i konc. svafvelsyra färgas af ett spår salpetersyra intensivt blå. En lösning i isättika blir af kaliumnitrit djupt röd; vid tillsats af vatten utfälles en intensivt röd substans, ytterst lättlöslig i alkohol.

Benzoylderivat af oxipyrazolinen.

1 mol. oxipyrazolin löstes i pyridin och försattes under kylning med 1 mol. benzoylklorid. Efter 2 timmar hälldes lösningen i väl kyld, utspädd svafvelsyra, hvarvid en gul fällning erhölls, som vid omkristallisation ur alkohol gaf en i gulhvita, sammanfiltade nålar kristalliserande förening med smältpunkt 156—157°.

Analys:

0,2100 gr. substans gaf 0,5585 gr. CO_2 och 0,0865 gr. H_2O.

	Ber. för $C_{28}H_{21}O_4N_3$	Funnet
C	72,54	72,53
H	4,57	4,61

3-Fenyl-5-[3-nitrofenyl]-4-oxi-pyrazolin

erhålles, om en alkohollösning af klorhydrinen värmes några minuter med ett öfverskott af hydrazinhydrat. Vid lösningens afsvalnande utfaller föreningen som nästan färglösa, romboedriska blad, hvilka efter omkristallisation ur alkohol smälta vid 184—185°.

Föreningen är tämligen svårlöslig i metyl- och etylalkohol.

Analys:

1) 0,1576 gr. substans gaf 0,3700 gr. CO_2 och 0,0718 gr. H_2O.

2) 0,0640 gr. substans gaf 8,0 kcm. kväfgas vid 15° och 763 mm. tryck.

	Ber. för $C_{15}H_{13}O_3N_3$	Funnet I	Funnet II
C	63,58	64,03	—
H	4,63	5,10	—
N	14,84	—	14,87

3-Fenyl-5-[3-nitrofenyl]-5-hydrazino-pyrazolin.

Denna har erhållits vid inverkan af hydrazinhydrat på en alkohollösning af klorhydrinen vid ett tillfälle i stället för nyss beskrifna oxipyrazolin. Föreningen kristalliserar i fina, intensivt gula nålar, som äro svårlösliga i alkohol och vid upphettning smälta vid 165° under gasutveckling.

Analys:

1) 0,1462 gr. substans gaf 0,3254 gr. CO_2 och 0,0681 gr. H_2O.

2) 0,0590 gr. substans gaf 12,0 kcm. kväfgas vid 15° och 749 mm. tryck.

3) 3,808 mgr. substans gaf enligt Pregl 8,45 mgr. CO_2 och 1,71 mgr. H_2O.

	Ber. för $C_{15}H_{15}O_2N_5$	Funnet I	II	III
C	60,59	60,70	—	60,52
H	5,08	5,21	—	5,02
N	23,56	—	23,76	—

1-Fenyl-3-[3-nitrofenyl]-propandion-(1 . 2).

För framställning af α-diketonen upphettar man klorhydrinen en tid i närheten af dess smältpunkt. Lämpligast förfar man på följande sätt: klorhydrinen (ej öfver 10 gr.) införes i en rundkolf, hvilken förbindes med en vattenluftpump. Efter att hafva inledt sönderdelningen i ena kanten på preparatet genom försiktig upphettning öfver fri låga, upphettar man kolfven i ett vattenbad af 80°, så länge klorväte ännu bortgår. Operationen tager 3 till 4 timmar i anspråk. Smältan utgöres efter tillräcklig upphettning af analysren keton. Denna erhålles ur alkohollösning såsom blekgula prismer, som äro lättlösliga i organiska lösningsmedel.

Analys:

1) 0,1999 gr. substans gaf 0,4929 gr. CO_2 och 0,0772 gr. H_2O.

2) 0,2211 gr. substans gaf 10,5 kcm. kväfgas vid 18° och 732 mm. tryck.

	Ber. för $C_{15}H_{11}O_4N$	Funnet I	Funnet II
C	66,89	67,25	—
H	4,12	4,32	—
N	5,21	—	5,36

Klorhydrinens sönderdelning vid lindrig upphettning förlöper kvantitativt:

0,3753 gr. klorhydrin upphettades till 80° i en torr luftström, och bortgående klorväte absorberades i natronlut. Med silfvernitrat erhölls 0,1719 gr. AgCl.

Beräknadt Cl 11,60
Funnet Cl 11,33.

Diketonen ger i alkohollösning med järnklorid en intensiv rödbrun färgning, hvilket tyder på förefintligheten af en keto-enolform.

Titreringar enligt Kurt Meyer på nyframställdt preparat ge inga sinsemellan öfverensstämmande resultat, man erhåller värden varierande mellan 90—95 % enol.

Ett nyss framställdt preparat smälter ganska skarpt vid 118°. Inom kort tid börjar emellertid smältpunkten att sjunka: efter 8 dagar sintrar subst. vid 103°, smälter vid 113—115°,
„ 4 mån. „ „ „ 85°, „ „ 95— 98°,
„ 9 „ „ „ „ 82°, „ „ 90— 93°,
„ 14 „ „ „ „ 80°, „ „ 87— 90°.

Behandlas en lösning med ett spår alkali, erhålles ett preparat, som smälter oskarpt vid 60—90°.

Omkristalliseras ett dylikt preparat ur klorvätehaltig alkohol, stiger smältpunkten ånyo.

Denna sänkning i smältpunkten torde få hänföras till en fortskridande ketonisering. Att isolera en ren ketoform eller att genom titrering följa omlagringen har ej lyckats.

Ketonen löses i finfördeladt tillstånd lätt med rödbrun färg i utspädd natronlut men ej i sodalösning. En neutral lösning af kopparacetat utfäller ett gult kopparsalt, hvilket sönderdelas redan af utspädd ättiksyra.

2-Fenyl-3-[3-nitrobenzyl]-kinoxalin.

Beräknade mängder diketon och o-fenylendiamin lösas i alkohol och upphettas några minuter till kokning. Den i början gula lösningen affärgas inom kort, och långa, hvita sammanfiltade nålar börja utfalla, hvilkas mängd vid lösningens afkylning ytterligare ökas. Föreningen erhålles efter omkristallisation ur alkohol ren och smälter vid 121—122°.

Analys:

0,1773 gr. substans gaf 18,2 kcm. kväfgas vid 15° och 766 mm. tryck.

	Ber. för $C_{21}H_{15}O_2N_3$	Funnet
N	12,32	12,26

3-Nitrobenzyl-fenyl-glykolsyra.

4,5 gr. diketon lösas i 10 kcm. kokande alkohol, försättas med 5 kcm. 50-proc. kalilut samt kokas 1—2 minuter. En svart olja utfaller därvid, som efter lösningens utspädning med vatten och surgörning med ättiksyra afskiljer en svartbrun, tjärliknande substans. Tillsättes nu ett öfverskott af ammoniak och kokas, går syran i lösning, under det de smetiga förore-

ningarna till största delen förbli olösta. Om dessa affiltreras, och filtratet fälles med svafvelsyra, erhålles en smutsigt gul fällning, som efter någon tid omvandlas i långa, gula nålar. Syran renas ytterligare genom upprepad omkristallisation ur metylalkohol, hvari den är lätt löslig. Smältpunkt 166—167°.

Analys:

1) 0,2037 gr. substans gaf 0,4720 gr. CO_2 och 0,0856 gr. H_2O.

2) 0,2779 gr. substans gaf 12,0 kcm. kväfgas vid 18° och 762 mm. tryck.

	Ber. för $C_{15}H_{13}O_5N$	Funnet
C	62,70	63,19
H	4,56	4,70
N	4,88	5,08

3-Fenyl-5-[3-nitrofenyl]-4-oxi-isoxazolin.

Klorhydrinen (0,5 gr.) öfvergöts med en alkohollösning af hydroxylaminacetat beredd af 0,5 gr. hydroxylaminklorhydrat. Efter 12 timmar fälldes lösningen med vatten. En olja erhölls, som inom kort stelnade. Efter omlösning ur alkohol erhölls en i hvita, rätvinkliga prismer kristalliserande förening, som smälte vid 183—185°. Den är lättlöslig i organiska lösningsmedel.

Analys:

1) 0,1904 gr. substans gaf 0,4454 gr. CO_2 och 0,0795 gr. H_2O.

2) 0,0808 gr. substans gaf 6,7 kcm. kväfgas vid 19° och 765 mm. tryck.

	Ber. för $C_{15}H_{12}O_4N_2$	Funnet I	Funnet II
C	63,36	63,80	—
H	4,26	4,67	—
N	9,86	—	9,76

Kokas föreningen i isättikelösning med några droppar konc. svafvelsyra, afspjälkas vatten, och man får 3-fenyl-5-[3-nitrofenyl]-isoxazol.

Acetylderivat af oxi-isoxazolinen.

Isoxazolinen löstes i pyridin och försattes under afkylning med 1 mol. acetylklorid. Efter 7 timmar hälldes lösningen i utspädd svafvelsyra, hvarvid en färglös olja utföll, hvilken så småningom stelnade kristalliniskt. Föreningen smälter trots upprepade omkristallisationer ur alkohol tämligen oskarpt vid 143—145°. Den är i alkohol tämligen svårlöslig.

Analys:

0,1692 gr. substans gaf 0,3894 gr. CO_2 och 0,0666 gr. H_2O.

	Ber. för $C_{17}H_{14}O_5N_2$	Funnet
C	62,56	62,77
H	4,33	4,40

Inverkan af jodvätesyra på benzoyl-[3-nitrofenyl]-oxidoetan.

3-Nitrobenzalacetofenon

erhölls af Sorge[1] genom kondensation af m-nitrobenzaldehyd med acetofenon. Föreningen bildas mycket lätt genom kokning af en isättikelösning af glyciden med jodkalium. Fälles lösningen därpå med vatten, och borttages joden genom tillsats af svafvelsyrlighetsvatten, erhålles en hvit fällning, som efter omkristallisation ur isättika ger en i gulhvita, sammanfiltade nålar kristalliserande kropp med smältpunkt 144°.

[1] B. **35**, 1068.

Analys:

0,1519 gr. substans gaf 0,3957 gr. CO_2 och 0,0624 gr. H_2O.

	Ber. för $C_{15}H_{11}O_3N$	Funnet
C	71,15	71,06
H	4,35	4,60

Blandprof med enligt Sorge framställd substans visar äfven identitet.

Reaktionen mellan glyciden och jodkalium i isättikelösning har följts kvantitativt.

Bestämningarna ha så utförts, att en noga afvägd mängd glycid införts i ett glasrör, öfvergjutits med isättika samt försatts med ett tämligen stort öfverskott jodkalium. Därpå utdrogs röret kapillärt, luften utdrefs med kolsyra och röret igensmältes. Det upphettades därefter i ett kokande vattenbad, öppnades efter afsvalning, hvarpå den urskilda joden titrerades med tiosulfatlösning. Resultatet framgår af nedanstående tabell.

Substans gr.	Tiosulfat[1] kcm.	Upphettningstid min.	Jod		I/II
			I funnen	II beräknad	
0,1097	8,0	2	0,0907	0,1035	0,876
0,1118[2]	8,3	2	0,0941	0,1055	0,892
0,1557	11,60	10	0,1314	0,1469	0,895
0,1504	11,10	30	0,1258	0,1419	0,886
0,1550[3]	9,90	90	0,1122	0,1463	0,767

[1] Tiosulfatlösningen var 0,08929 N.

[2] 2 kcm. 10-proc. svafvelsyra tillsattes.

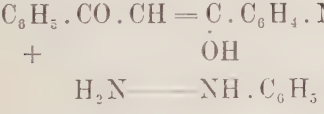
[3] Upphettadt i bombugn till 140°.

Inverkan af hydraziner.

Benzoyl-fenyl-oxidoetan ger enligt Widman[1] med fenylhydrazin 2.3.5-trifenylpyrazol, identisk med den som Knorr och Laubmann[2] erhöllo ur "dibenzoylmetan" och fenylhydrazin. Med hydrazinhydrat[3] åter förlöper reaktionen stegvis, i det att den primära produkten utgöres af 3.5-difenyl-4-oxi-pyrazolin, som lätt förlorar vatten och ger motsvarande pyrazol.

Benzoyl-3-nitrofenyl-oxidoetan ger med fenylhydrazin 1.3-difenyl-5-[3-nitrofenyl]-pyrazol.

Denna förening erhålles äfven ur fenylhydrazin och m-nitro-α-oxibenzalacetofenon:



I.

Den kan äfven framställas genom oxidation[4] af 1.3-difenyl-5-[3-nitrofenyl]-pyrazolin.

II.

[1] B. **49**, 481.
[2] B. **21**, 1206.
[3] Widman, B. **49**, 2782.
[4] Jfr Knorr, Laubmann, B. **21**, 1211.

Hydrazinhydrat ger med nitroglyciden 3-fenyl-5-[3-nitrofenyl]-pyrazol.

III.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . \underset{\displaystyle \| \atop \displaystyle N}{C} . CH = \underset{\displaystyle | \atop \displaystyle NH}{C} . C_6H_4 . NO_2 \end{array}$$

(N———NH)

Någon oxi-pyrazolin såsom mellanprodukt har vid denna reaktion trots varierande betingelser icke kunnat iakttagas.

I likhet med fenylderivatet erhålles äfven denna pyrazol ur diketonen med hydrazinhydrat.

Vid inverkan af semikarbazid på benzoyl-fenyl-oxidoetan erhöll WIDMAN[1] en vid 150° smältande förening, som betecknats som en semikarbazon.

Nitroglyciden ger med semikarbazidacetat en vid 162—163° smältande förening $C_{16}H_{14}O_4N_4$. Då hydrazinhydrat och fenylhydrazin med glyciderna ej ge några oxidoetanderivat, utan reagera under ringslutning, föreligger stor sannolikhet för, att semikarbazid reagerat på liknande sätt.

Att så verkligen är fallet framgår däraf, att föreningen äfvenledes erhålles genom inverkan af semikarbazid på klorhydrinen.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CO . \overset{OH}{\dot{C}H} . \overset{Cl}{\dot{C}H} . C_6H_4 . NO_2 \\ + \qquad H_2N\text{——}NH . CO . NH_2 \end{array} \longrightarrow$$

IV.

$$C_6H_5 . \underset{\displaystyle \| \atop \displaystyle N}{C} . \overset{OH}{\dot{C}H} . \underset{\displaystyle | \atop \displaystyle N . CO . NH_2}{CH} . C_6H_4 . NO_2$$

(N———N . CO . NH₂ ring closure)

Den är alltså 3-fenyl-5-[3-nitrofenyl]-4-oxi-pyrazolin-karbonamid-(1).

Vid kokning i alkohollösning sönderdelas den hastigt under

[1] B. **49**, 483.

gulfärgning och ger därvid ofvannämnda med III betecknade pyrazol.

m-Nitro-α-oxibenzalacetofenon reagerar med semikarbazid på ett helt annat sätt. Man erhåller därvid en lättlöslig vid 120—125° smältande isomer förening, som är att uppfatta som diketonens semikarbazon:

V. $$C_6H_5 . C . CH = \overset{OH}{\overset{|}{C}} . C_6H_4 . NO_2$$
$$N . NH . CO . NH_2$$

Äfven denna sönderdelas så småningom vid kokning med alkohol och ger samma nitrodifenylpyrazol.

Experimentellt.

1. 3-Difenyl-5-[3-nitrofenyl]-pyrazol.

I. 1 gr. glycid öfvergöts med c:a 30 kcm. isättika och 1 gr. fenylhydrazin tillsattes. Efter några timmar hade glyciden gått i lösning. Vatten utfällde en gul massa, som efter pressning mellan papper kristalliserades ur isättika och därefter ännu en gång ur metylalkohol.

Föreningen bildar gula, sexsidiga prismer med smältpunkten 131—132°, lättlösliga i metyl- och etylalkohol samt isättika. Analys I och II.

II. 1 gr. diketon och 1 gr. fenylhydrazin löstes i isättika. Lösningen värmdes några ögonblick, hvarpå den fick stå vid rumstemperatur öfver natten. Därpå fälldes den med vatten, och den erhållna fällningen omkristalliserades först ur isättika, därpå 4 gånger ur alkohol. Smältpunkt 131—132°. Analys III och IV.

Analys:

1) 0,2136 gr. substans gaf 0,5817 gr. CO_2 och 0,0814 gr. H_2O.

2) 0,2176 gr. substans gaf 23,7 kcm. kväfgas vid 20° och 738 mm. tryck.

3) 0,1733 gr. substans gaf 0,4718 gr. CO_2 och 0,0711 gr. H_2O.

4) 0,1184 gr. substans gaf 12,9 kcm. kväfgas vid 16° och 738 mm. tryck.

	Ber. för $C_{21}H_{15}O_2N_3$	Funnet I	II	III	IV
C	73,88	74,27	—	74,24	—
H	4,43	4,26	—	4,59	—
N	12,31	—	12,32	—	12,50

Pyrazolen visar svagt basiska egenskaper. Kokad med konc. saltsyra löser den sig långsamt och utfaller åter vid tillsats af vatten. Löses lätt i stark salpetersyra och konc. svafvelsyra till synes utan förändring. Lösningarna fällas vid utspädning.

1.3-Difenyl-5-[3-nitrofenyl]-pyrazolin.

Enligt Auwers och Voss[1] bildar föreningen fina brungula nålar med smältpunkt 122—123°, men de tillägga i en not: "Bei einer späteren Wiederholung des Versuches wurde statt des Körpers von Schmp. 122—123° eine rot gefärbte Verbindung erhalten, die bedeutend höher schmolz. Näher untersucht ist dieses Produkt noch nicht". — Senare litteraturuppgifter om denna förening saknas.

[1] B. 42, 4426.

Vid upprepandet af Auwers' och Voss' försök har jag ej lyckats isolera någon förening med smältpunkten 122—123°, utan som uteslutande reaktionsprodukt erhållit en mörkröd substans med smältpunkt 149°, som vid analys visade sig vara den sökta pyrazolinen.

För framställningen löstes 7 gr. metanitrobenzalacetofenon i kokande isättika, 7 gr. fenylhydrazin tillsattes, hvarpå kokades ännu ett par minuter. Därefter hälldes lösningen i vatten. En gul fällning erhölls, som för aflägsnande af öfverskott af fenylhydrazin omsorgsfullt tvättades med ättiksyrehaltigt vatten, pressades och lufttorkades. Substansen löstes i kokande isättika. Vid afsvalning urskilde sig två sorts kristaller, dels brandgula nålar, dels mörkröda kristallvårtor. Upphettades lösningen ytterligare en stund, erhölls denna gång vid afsvalningen mindre af de gula, mer af de röda kristallerna. De förra utgjordes af nitrobenzalacetofenonens fenylhydrazon, som under inflytande af den varma isättikan så småningom omlagrades i den röda pyrazolinen. Kokades lösningen omkring 15 minuter, försiggick omlagringen fullständigt, och blott röda kristaller erhöllos med konstant smältpunkt 149°.

Föreningen är lättlöslig i alkohol, benzol, ättiketer och aceton, något svårare i isättika, olöslig i ligroin. Lösningarna äro till färgen ljusgula. Lösningen i konc. svafvelsyra färgas af ett spår salpetersyra grön, tillsättes mera, blir färgen mörkblå.

Analys:

0,1767 gr. substans gaf 0,4756 gr. CO_2 och 0,0814 gr. H_2O.

	Ber. för $C_{21}H_{17}O_2N_3$	Funnet
C	73,45	73,40
H	4,98	5,15

För att öfverföra denna pyrazolin i 1.3-difenyl-5-[3-nitrofenyl]-pyrazol löstes 0,5 gr. substans i alkohol, 1 gr. silfvernitrat tillsattes, hvarpå lösningen kokades ett par timmar på vattenbad. En grå fällning af metalliskt silfver afskilde sig. Fällningen frånfiltrerades, och filtratet försattes med vatten. Gul fällning erhölls, som lufttorkades och löstes i isättika. Efter någon tid begynte kristaller utfalla, hvilka omkristalliserades ur isättika. Smältpunkten förblef konstant 131—132°. Föreningen är identisk med den förut beskrifna pyrazolen.

Vid ett försök att utföra oxidationen med salpetersyrlighet i isättikelösning erhölls en gul vid 215—218° under gasutveckling smältande förening, som dock ej närmare undersöktes.

3-Fenyl-5-[3-nitrofenyl]-pyrazol.

I. 10 gr. glycid löstes i kokande alkohol; 5 gr. hydrazinhydrat (c:a 50 proc.) tillsattes, hvarpå lösningen i en porslinsskål afdunstades till sirapskonsistens på vattenbad. Återstoden försattes med eter. Efter några dagar hade en del kristaller afskilt sig, hvilka afsögos och omkristalliserades ur metylalkohol ett par gånger. Utbyte 4 gr. Större delen af reaktionsprodukten utgöres af en gul smet, som ej kan bringas att kristallisera. Föreningen bildar hvita, mikroskopiska kristaller, hvilka smälta vid 205° under sönderdelning och äro svårlösliga i metyl- och etylalkohol. Analys I och II.

II. 2 gr. diketon och 1 gr. hydrazinhydrat försattes med c:a 15 kcm. alkohol. Vid uppvärmning af reaktionsblandningen gick ketonen efter ett par minuter i lösning. Strax därpå började en riklig kristallisation inträda. Lösningen fick stå öfver natten, hvarefter utskilda kristaller frånfiltrerades. Smältpunkten 205° höll sig konstant vid omkristallisation. Analys III och IV.

1) 0,1572 gr. substans gaf 0,3932 gr. CO_2 och 0,0628 gr. H_2O.

2) 0,1318 gr. substans gaf 17,1 kcm. kväfgas vid 17° och 772 mm. tryck.

3) 0,2120 gr. substans gaf 0,5308 gr. CO_2 och 0,0895 gr. H_2O.

4) 0,1612 gr. substans gaf 21,3 kcm. kväfgas vid 14° och 756 mm. tryck.

	Ber. för $C_{15}H_{11}O_2N_3$	Funnet I	II	III	IV
C	67,90	68,22	—	68,28	—
H	4,15	4,47	—	4,72	—
N	15,85	—	15,51	—	15,63

Föreningen förhåller sig till syror på samma sätt som föregående pyrazol. Med ättiksyreanhydrid ger den nedanstående acetylderivat.

1-Acetyl-3-fenyl-5-[3-nitrofenyl]-pyrazol.

Nyssnämnda pyrazol kokades några minuter med ättiksyreanhydrid, hvarefter lösningen nedhälldes i vatten. Härvid afskilde sig så småningom färglösa kristaller, hvilka affiltrerades och omkristalliserades ur alkohol.

Acetylderivatet kristalliserar i långa, hvita nålar, som smälta vid 156°.

Analys:

0,1816 gr. substans gaf 0,4445 gr. CO_2 och 0,0725 gr. H_2O.

	Ber. för $C_{17}H_{13}O_3N_3$	Funnet
C	66,45	66,75
H	4,23	4,46

3-Fenyl-5-[3-nitrofenyl]-4-oxi-pyrazolin-karbonamid-(1).

I. 1 gr. semikarbazidklorhydrat och 1 gr. krist. natriumacetat löstes i alkohol, hvarefter 1 gr. glycid tillsattes. Lösningen fick stå 24 timmar. Den uppkomna fällningen tvättades med vatten och omkristalliserades ur metylalkohol. För ytterligare rening löstes substansen i varm isättika samt fälldes med metylalkohol, hvarvid korta, färglösa prismer långsamt utkristalliserade, som smälta under sönderdelning vid 162—163°.

II. En metylalkohollösning af semikarbazidacetat beredd af 0,5 gr. semikarbazidklorhydrat och 0,6 gr. natriumacetat surgjordes med några droppar ättiksyra samt försattes med 0,5 gr. klorhydrin löst i metylalkohol.

Lösningen fick stå 4 dagar på ett kallt ställe. Därvid utkristalliserade föreningen långsamt i form af runda kristallbollar. Smältpunkt 162—163°.

Föreningen är svårlöslig i metylalkohol och benzol, lättlöslig i isättika. Kokas den med etylalkohol, sönderdelas lösningen under gulfärgning.

Analys:

0,0954 gr. substans gaf 14,0 kcm. kväfgas vid 15° och 756 mm. tryck.

	Ber. för $C_{16}H_{14}O_4N_4$	Funnet
N	17,18	17,30

Om lösningen af semikarbazidacetat kokas med glyciden några timmar i stället för att som ofvan få reagera vid vanlig temperatur, erhålles, förutom en ringa mängd af en svårlöslig, högsmältande kropp, som hufvudprodukt förut beskrifna 3-fenyl-5-[3-nitrofenyl]-pyrazol (smältpunkt 205°). På grund af när-

varon af en smetig biprodukt är det dock svårt att få pyrazolen fullt ren.

Analys:

0,1419 gr. substans gaf 18,6 kcm. kväfgas vid 17° och 756 mm. tryck.

	Ber. för $C_{15}H_{11}O_2N_3$	Funnet
N	15,85	15,35

Semikarbazon af 3-nitro-α-oxibenzalacetofenon.

Lika viktsmängder semikarbazidklorhydrat, krist. natriumacetat och diketon kokades med alkohol, tills lösning inträdt. Efter 12 timmars förvaring vid rumstemperatur frånfiltrerades en ringa mängd olöst substans (pyrazol).

Moderluten fälldes med vatten. En gulhvit fällning erhölls, ytterst lättlöslig i alla undersökta lösningsmedel. Den omkristalliserades ur utspädd metylalkohol; smälte oskarpt vid 120—125° under gasutveckling. Utbytet var omkring 60 % af det beräknade.

Analys:

0,0461 gr. substans gaf 6,6 kcm. kväfgas vid 13° och 763 mm. tryck.

	Ber. för $C_{16}H_{14}O_4N_4$	Funnet
N	17,18	17,16

Inverkan af hydroxylamin.

Hydroxylamin ger enligt Widman allt efter betingelserna med benzoyl-fenyl-oxidoetan ett flertal kroppar, dels oximer, dels cykliska föreningar.

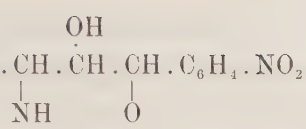
Nitroglyciden reagerar i det närmaste analogt.

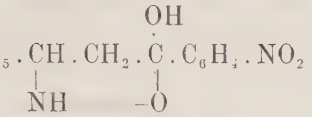
Med en alkohollösning af hydroxylaminacetat ger den vid vanlig temperatur en vid 144° smältande förening ("β-oxim"). Denna är lättlöslig i natronlut samt reduceras lätt i isättikelösning af jodkalium, hvarför den torde vara en oxim:

$$\text{I} \qquad C_6H_5 . \underset{\underset{N . OH}{\|}}{C} . \overset{\overset{O}{\diagup\diagdown}}{CH . CH} . C_6H_4 . NO_2.$$

Vid reduktionen bildas en *basisk* kropp, $C_{15}H_{14}O_4N_2$, som uppstått ur oximen genom upptagande af 2 väteatomer. Den är ej löslig i alkalier, hvarför oximgruppen är omvandlad.

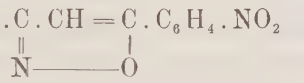
Man väntar vid denna reaktion i första hand, att oxidosyret bortreduceras under uppkomsten af nitrobenzalacetofenonoxim, hvilken borde omlagras till nitrodifenylisoxazolin. Så har tydligen ej skett. I stället får man antaga att vätet anlagrats till dubbelbindningen C=N, oxidoringen sprängts, hvarefter ringslutning inträdt under uppkomsten af en oxi-tetrahydroisoxazol, med de alternativa konstitutionerna (II, III).

II 

III 

Oximen β har vid ett tillfälle vid omkristallisation ur metylalkohol öfverförts i en isomer med smältpunkten 153° ("γ-oxim"). Vid kristallisation ur alkohol återbildas lätt β-formen.

Kokas en alkohollösning af glyciden med ett öfverskott hydroxylaminklorhydrat, utkristalliserar efter någon tid en ringa mängd af en vid 176—177° smältande substans $C_{15}H_{10}O_3N_2$, hvilken, genom att äfven kunna erhållas ur diketonen och hydroxylamin, karakteriserar sig som 3-fenyl-5-[3-nitrofenyl]-isoxazol.

IV 

Ur moderluten fälles med vatten en tredje oxim med smältpunkt 121,5° ("α-oxim"). Den är löslig i alkalier, reduceras däremot ej af jodkalium och isättika. Höjer man dock jodvätets koncentration genom tillsats af en droppe utspädd jodvätesyra eller svafvelsyra, erhålles momentan brunfärgning. Större delen af oximen undandrager sig dock reduktionen, och som hufvudprodukt isoleras ett vid 132—132,5° smältande acetylderivat.

β-Oximen ger med ättiksyreanhydrid ett acetylderivat med smältpunkt 123°.

α-Oximen kan lätt erhållas ur β-oximen genom inverkan af klorväte, hvarför dess förekomst i reaktionsprodukten mel-

lan glyciden och hydroxylaminklorhydrat är att hänföra till en omlagring af primärt bildad högre smältande oxim.

Vid försök att öfverföra oximerna i ofvannämnda isoxazol, visade de sig såsom mycket beständiga. Det är därför föga sannolikt, att denna uppstått genom vattenafspjälkning ur dessa oximer; snarare är att antaga, att den primära produkten är en oxi-isoxazolin, hvilken anhydriserats.[1]

Oximerna äro tämligen beständiga mot natronlut i köld; vid kokning däremot sker djupgripande sönderdelning under afgifvande af en om benzonitril påminnande lukt.

Experimentellt.

3-Fenyl-5-[3-nitrofenyl]-isoxazol.

I. 4 gr. glycid löstes jämte 4 gr. hydroxylaminklorhydrat i alkohol. Lösningen upphettades till kokning 15 minuter, hvarefter den fick stå öfver natten vid rumstemperatur. En ringa mängd kristaller hade därvid utfallit, hvilka efter omkristallisation ur alkohol smälte vid 176—177°.

II. 1 gr. diketon och 1 gr. hydroxylaminklorhydrat löstes i 30 kcm. alkohol, hvarefter lösningen kokades 45 minuter under kylare. Efter en stund började en riklig mängd kristaller utfalla, hvilka efter lösningens afsvalning affiltrerades och omkristalliserades ur alkohol. Utbyte 0,9 gr. Smältpunkt 176—177°. Blandprof med substans, som erhållits efter metod I, visa full identitet.

Föreningen kristalliserar i tunna, rektangulära taflor, betydligt svårlösliga äfven i kokande alkohol.

[1] Jfr Widman, B. **49**, 2780.

Analys:

1) 0,1776 gr. substans gaf 0,4407 gr. CO_2 och 0,0668 gr. H_2O.

2) 0,1090 gr. substans gaf 10,0 kcm. kväfgas vid 16° och 746 mm. tryck.

	Ber. för $C_{15}H_{10}O_3N_2$	Funnet I	Funnet II
C	67,64	67,67	—
H	3,80	4,21	—
N	10,52	—	10,64

Oximer af benzoyl-[3-nitrofenyl]-oxidoetan.

Oxim α.

Moderluten efter isoxazolen vid ofvan beskrifna reaktion mellan glyciden och hydroxylaminklorhydrat fälldes med vatten. En olja erhölls, som, om den utrördes med alkohol, så småningom stelnade kristalliniskt. Efter tvenne omkristallisationer erhölls en i rätvinkliga prismer kristalliserande substans med smältpunkt 121,5°.

Analys:

1) 0,1539 gr. substans gaf 0,3596 gr. CO_2 och 0,0600 gr. H_2O.

2) 0,1393 gr. substans gaf 12,0 kcm. kväfgas vid 18° och 745 mm. tryck.

	Ber. för $C_{15}H_{12}O_4N_2$	Funnet I	Funnet II
C	63,36	63,72	—
H	4,26	4,36	—
N	9,86	—	9,91

Acetylderivat af oxim α.

Oximen löstes i pyridin samt försattes med 1 mol. acetylklorid. Efter 12 timmars förvaring vid rumstemperatur hälldes lösningen i kall, utspädd svafvelsyra. En hvit fällning erhölls, som efter tvättning med vatten och torkning omkristalliserades ur alkohol. Föreningen utföll i stora, glänsande kristallfjäll med smältpunkt 132—132,5°.

Samma förening bildas äfven mycket lätt, om en isättikelösning af oximen kokas några minuter med några droppar konc. jodvätesyra eller konc. svafvelsyra.

Analys:

1) 0,2102 gr. substans gaf 15,7 kcm. kväfgas vid 17° och 754 mm. tryck.

2) 0,2207 gr. substans gaf 16,3 kcm. kväfgas vid 17° och 758 mm. tryck.

	Ber. för $C_{17}H_{14}O_5N_2$	Funnet I	Funnet II
N	8,59	8,72	8,67

Oxim β.

5 gr. hydroxylaminklorhydrat och 10 gr. krist. natriumacetat (molekylära mängder) löstes i kokande alkohol. Utfallande koksalt frånfiltrerades. Till den så erhållna lösningen af hydroxylaminacetat sattes 5 gr. glycid, hvarefter reaktionsblandningen fick stå öfver natten. Den stelnade därvid till en bomullsliknande massa af långa, trådfina nålar, som efter omkristallisation ur metylalkohol smälte vid 145°. Utbyte 2,5 gr. Moderluten gaf vid tillsats af vatten en klibbig olja, som ej kunde bringas att kristallisera.

Analys:

1) 0,1552 gr. substans gaf 0,3620 gr. CO_2 och 0,0671 gr. H_2O.

2) 0,1280 gr. substans gaf 10,3 kcm. kväfgas vid 14° och 763 mm. tryck.

	Ber. för $C_{15}H_{12}O_4N_2$	Funnet I	II
C	63,36	63,61	—
H	4,26	4,84	—
N	9,86	—	9,61

Acetylderivat af oxim β.

Oximen löstes i pyridin samt försattes under afkylning i köldblandning med 1 mol. acetylklorid. Reaktionsblandningen fick stå öfver natten. Vid lösningens indroppning i kall, utspädd svafvelsyra erhölls en olja, som vid behandling med alkohol långsamt kristalliserade. Föreningen ansköt i färglösa, sneda prismer, som smälte vid 123° och lätt löste sig i alkohol.

Samma acetylderivat bildas, om oximen kokas några minuter med ättiksyreanhydrid.

Analys:

1) 0,1926 gr. substans gaf 0,4422 gr. CO_2 och 0,0807 gr. H_2O.

2) 0,1648 gr. substans gaf 12,2 kcm. kväfgas vid 16° och 755 mm. tryck.

	Ber. för $C_{17}H_{14}O_5N_2$	Funnet I	II
C	62,56	62,62	—
H	4,33	4,69	—
N	8,59	—	8,69

Oxim γ.

Vid omkristallisation af oxim β ur metylalkohol inträffar understundom en spontan omlagring, hvarvid erhålles en i små glasklara kuber kristalliserande förening med smältpunkten 153°. Löses denna i alkohol, återbildas den högre smältande oximen.

Analys:

0,1643 gr. substans gaf 13,5 kcm. kväfgas vid 15° och 763 mm. tryck.

	Ber. för $C_{15}H_{12}O_4N_2$	Funnet
N	9,86	9,78

3-Fenyl-5-[3-nitrofenyl]-4- eller 5-oxi-isoxazolidin.

Oximen β kokades i isättikelösning några minuter med ett öfverskott af jodkalium, hvarpå lösningen fälldes med vatten och affärgades med svafvelsyrlighet. En hvit fällning erhölls, som efter omkristallisation ur metylalkohol smälte vid 145—146°. Föreningen kristalliserar i väl utbildade, färglösa prismer, mycket lättlösliga i organiska lösningsmedel.

Analys:

1) 0,1767 gr. substans gaf 0,4061 gr. CO_2 och 0,0814 gr. H_2O.

2) 0,1932 gr. substans gaf 16,4 kcm. kväfgas vid 18° och 749 mm. tryck.

3) 4,563 mgr. substans gaf enligt Pregl 0,387 kcm. kväfgas vid 18° och 759 mm. tryck.

	Ber. för $C_{15}H_{14}O_4N_2$	Funnet I	II	III
C	62,91	62,68	—	—
H	4,93	5,16	—	—
N	9,79	—	9,81	9,94

Försättes en lösning af isoxazolidinen i utspädd saltsyra med natriumnitrit, erhålles ett nitrosoderivat som en gul olja. Inledes i stället kväfvetrioxid i en torr benzollösning, erhålles efter afdunstning i vakuum gula kristaller af nitrosoderivatet. Detta är mycket obeständigt och sönderdelas redan vid omkristallisation delvis. Föreningen smälter under häftig gasutveckling vid 135—140°.

Inverkan af rodanvätesyra och tiourinämne.

Den stora analogi, som råder mellan halogenvätesyrorna och rodanväte lät förmoda, att *rodanvätesyra* i likhet med de förra lätt skulle reagera med glyciden. Så visar sig också vara fallet. Under det att klorväte förutom klorhydrin ger stora mängder icke isolerbara produkter, reagerar rodanväte i isättika med benzoyl-3-nitrofenyl-oxidoetan mycket glatt och ger i nästan kvantitativt utbyte en förening $C_{16}H_{12}O_4N_2S$.

Reaktioner mellan oxidoföreningar och rodanvätesyra samt svafvelhaltiga kroppar öfverhufvud synas ej hittills vara studerade. Rörande konstitutionen hos dessa svafvelhaltiga föreningar kan ingenting med bestämdhet sägas: brist på material har lagt hinder i vägen för ett närmare studium af deras reaktionsförhållanden. Vissa analogier tyda dock på, att de äro tetrahydrotiazoler. Erfarenheter från de heterocykliska svafvelföreningarnas kemi visa, huru svårt det är att här komma till några säkra resultat.

Vid reaktionen mellan glyciden och rodanväte väntar man sig närmast att erhålla en rodanhydrin motsvarande formel I eller II, allt eftersom svaflet anlagrar sig till den ena eller den andra af den ursprungliga oxidoringens kolatomer.

I. $C_6H_5 . CO . \underset{OH}{\underset{|}{C}}H - \underset{SCN}{\underset{|}{C}}H . C_6H_4 . NO_2$

II. $C_6H_5 . CO . \underset{SCN}{\underset{|}{C}}H - \underset{OH}{\underset{|}{C}}H . C_6H_4 . NO_2$

Att svaflet är bundet vid samma kolatom som i I, framgår däraf, att föreningen äfven kan erhållas ur klorhydrinen, som äger konstitutionen

III. $$C_6H_5 . CO . \underset{\cdot\atop OH}{CH} . \underset{\cdot\atop Cl}{CH} . C_6H_4 . NO_2,$$

genom omsättning med kaliumrodanid.

Någon rodanhydrin kan den föreliggande föreningen emellertid icke vara. Den har starkt sura egenskaper och kan ej med alkali eller liksom föreningen 3-rodandifenylpropanon-(1)[1]

IV. $$C_6H_5 . CO . CH_2 . \underset{\cdot\atop SCN}{CH} . C_6H_5$$

med fenylhydrazin beröfvas rodangruppen.

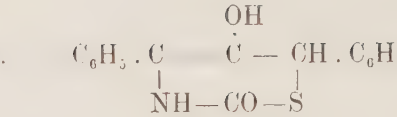
Reaktionen har tydligen gått vidare under uppkomsten af en heterocyklisk ring. Denna ringslutning kan tänkas leda till trenne produkter:

V a. $$\begin{array}{l} C_6H_5 . CO . CH—CH . C_6H_4 . NO_2 \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad HN \qquad S \\ \qquad\qquad\qquad \diagdown\ \diagup \\ \qquad\qquad\qquad\quad CO \end{array}$$

V b. $$\begin{array}{l} C_6H_5 . CO . CH—CH . C_6H_4 . NO_2 \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad N \qquad S \\ \qquad\qquad\qquad \diagdown\ \diagup \\ \qquad\qquad\qquad\quad \underset{\cdot\atop OH}{C} \end{array}$$

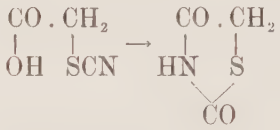
VI. $$\begin{array}{l} C_6H_5 . CO . CH—CH . C_6H_4 . NO_2 \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad O \qquad S \\ \qquad\qquad\qquad \diagdown\ \diagup \\ \qquad\qquad\qquad\quad C \\ \qquad\qquad\qquad\quad NH \end{array}$$

[1] Rupe, Schneider, B. 28, 959.

VII. 

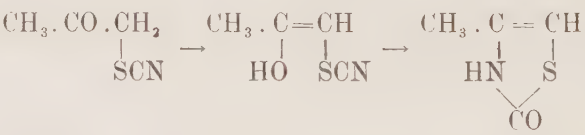
Föreningarna V a och V b äro tautomera och utesluta hvarandra med nödvändighet icke. Formel V synes på grund af ett par analogireaktioner vara den sannolikaste.

Vid inverkan af rodankalium på klorättiksyra erhålles rodanättiksyra, hvilken lätt omlagras i ett tiazolderivat "Senföl-essigsäure".[1]



Denna förenings konstitution är klarlagd genom dess samhörighet med pseudotiohydantoin, hvars byggnad bevisats af Andreasch[2] genom syntes ur tioglykolsyra och cyanamid.

Rodanaceton[3] omlagras (i likhet med öfriga α-rodanketoner) på liknande sätt i metyloxotiazolin:

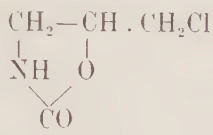


En förening af formen VI bör vara *basisk* samt med alkalier lätt afspjälka ammoniak, hvilket allt ej alls är fallet hos den undersökta substansen. Ketonreagens (hydroxylamin, fenylhydrazin och semikarbazid) inverka lätt, hvilket minskar sannolikheten af formel VII, som ej mer innehåller någon karbonylgrupp. Ketoner, som innehålla en rodangrupp i β-ställning

[1] Heintz, A. **136**, 223; Liebermann, Lange, B. **12**, 1594.
[2] B. **13**, 1422.
[3] Hantzsch, Weber, B. **20**, 3127; Arapides, A. **249**, 7.

till karbonylgruppen, ge tillsynes dessutom ej några heterocykliska kondensationsprodukter.

Hos *cyansyra* känner man en reaktion, som torde vara analog med den nu beskrifna. Vid inverkan af kaliumcyanat på epiklorhydrin[1] erhöll Thomsen[2] en förening $C_4H_6O_2NCl$, hvilken han tillskref konstitutionen



(5-klormetyl-2-oxo-oxazol-tetrahydrid).

Denna formel har senare efter utförliga undersökningar verifierats af andra forskare.[3]

Antager man att den primärt bildade rodanhydrinen omlagrats till en isorodanförening, kunna äfven därigenom cykliska produkter tänkas uppkomma. Något säkert exempel på en dylik omvandling hos föreningar, som innehålla rodan och hydroxyl i α-ställning, äger man dock ej; tendensen till ringslutning med rodangruppen är här mycket större än benägenheten för en omvandling till senapsoljor.

Vid inverkan af tiourinämne på en alkohollösning af nitroglyciden erhålles en starkt gul lösning, ur hvilken en *basisk* kropp, $C_{16}H_{13}O_3N_3S$ kan isoleras. Denna har uppkommit ur de reagerande ämnena under utträde af en molekyl vatten

$$C_{15}H_{11}O_4N + CH_4N_2S = H_2O + C_{16}H_{13}O_3N_3S.$$

[1] Epiklorhydrin reagerar, som jag funnit, äfvenledes mycket lätt med rodanvätesyra under stark värmeutveckling. Reaktionsprodukten har ännu ej närmare undersökts.

[2] B. 11, 2136. Se äfven Paternò, Cingolani, G. 38, I, 243.

[3] Johnson, Guest, Am. 44, 453.

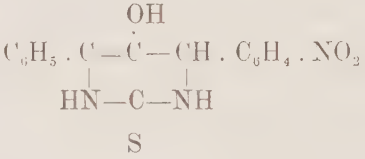
Reaktionen kan tänkas försiggå så, att antingen svaflet eller kväfvet adderat sig till den ena af oxidoringens kolatomer under uppkomsten i första hand af ett tiourinämnederivat,

hvilket sedan under vattenafspjälkning öfvergår till en cyklisk förening.

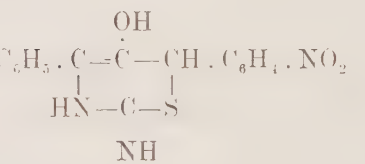
Liksom i allmänhet inom heterocykliska system tendensen att bilda 5-ringar är större än benägenheten för uppkomsten af 6-lediga ringar, så skulle man äfven här kunna vänta sig det förra fallet.

Det senare fallet skulle för föreningen i fråga leda till de alternativa formlerna:

IX.



X.

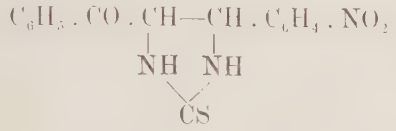


Difenylderivatet reagerar emellertid ej vid kokning med fenylisocyanat, hvilket gör det troligt, att någon hydroxylgrupp ej finnes.

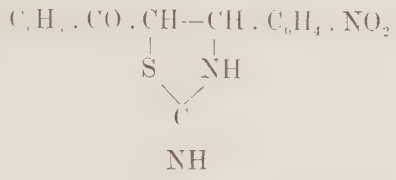
För reaktionsprodukten mellan glyciden och tiourinämne återstår då närmast följande formler med 5-lediga ringar (här-

vid förbises dock de möjliga tautomera formerna, hvilka ej med nödvändighet utesluta hvarandra).[1]

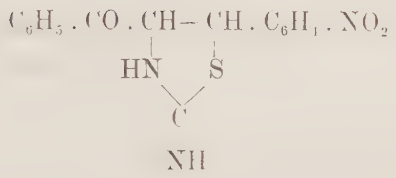
XI.



XII.



XIII.



Föreningen XI representerar ett tioimidazolderivat, XII och XIII ställningsisomera iminotiazolidiner.

Den förstnämnda föreningen (XI) borde i likhet med analoga tioimidazoler[2] (i merkaptanformen) reagera som en syra, vid försiktig oxidation ge en disulfid samt med kvicksilfveroxid eller brom[3] lätt beröfvas sitt svafvel, hvilket allt hos den undersökta substansen ej alls är fallet. För denna återstår då endera af formlerna XII eller XIII.

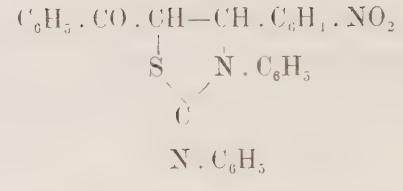
Analogt med tiourinämne reagerar sym. difenyltiourinämne (tiokarbanilid) och ger en basisk kropp med sammansättningen $C_{28}H_{21}O_3N_3S$. I enlighet med ofvanstående resonemang skulle föreningen tillkomma en af de alternativa formlerna

[1] Näf, A. **265**, 108.

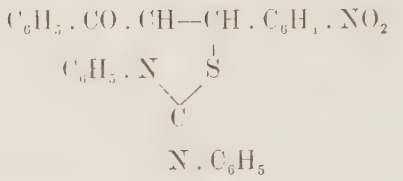
[2] Jfr Anschütz, A. **284**, 8.

[3] Bailey, Randolph, B. **41**, 2494.

XIV.



XV.



Försök att genom oxidation uppspränga denna tiazolring ledde icke till enhetliga, men dock alltjämt svafvelhaltiga produkter. Vid mera energisk oxidation utträder svafvel delvis (som H_2SO_4), hvilket äfven hos andra tiazolderivat ofta är fallet.

Ett försök att syntetisera[1] föreningen ur m-nitrobenzalacetofenondibromid och tiokarbanilid gaf som enda isolerbara produkt m-nitrobenzalacetofenon. — Samma ämne bildas äfven som biprodukt vid reaktionen mellan glyciden och tiokarbanilid, hvarvid alltså tiourinämnet verkat reducerande.

Vid en reaktion mellan nitroglyciden och tiobenzamid erhölls som enda produkt likaledes nitrobenzalacetofenon.

Experimentellt.

4-Benzoyl-5-[3-nitrofenyl]-2-oxo-tiazolidin(?).

I. För framställning af den erforderliga rodanvätesyran uppslammades kvicksilfverrodanid i isättika under inledande af svafvelväte. Efter 6 timmar tillsattes en ny portion $Hg(SCN)_2$, hvarpå lösningen i en väl tillsluten kolf skakades, till dess allt svafvelväte försvunnit (prof med blyacetat). Man erhåller

[1] Jfr Will. B. 14. 1490.

på detta sätt efter filtrering en vattenklar, svagt gulaktig vätska med en skarp, stickande lukt. Lösningen som visar sig innehålla 5 % rodanväte, är fullt hållbar under flera veckor.

Benzoyl-3-nitrofenyl-oxidoetan löstes i varm isättika, lösningen afkyldes hastigt och försattes, innan ännu något hade hunnit utkristallisera, med något mer än beräknad mängd rodanvätesyra. En klar lösning erhölls, som efter 2 dygn vid rumstemperatur fälldes med vatten, hvarvid en gul olja utföll. Löstes denna i varm alkohol, erhöllos vid afsvalning kristaller i nästan kvantitativt utbyte.

II. Klorhydrin (1,5 gr.) och rodankalium (2,0 gr.) upphettades med 20 kcm. alkohol i ett tillsmält glasrör 5 timmar till 120—125°. Efter afsvalning innehöll röret jämte utfälldt klorkalium en brunfärgad vätska, som spred en vidrig senapsoljeliknande lukt. Lösningen fälldes med vatten, hvarvid en halffast smet erhölls. Denna behandlades med kall, utspädd natronlut. Efter frånfiltrering af en olöst återstod fälldes ur filtratet med saltsyra den sökta tiazolidinen, ehuru i mycket orent tillstånd. Den renades genom omkristallisation.

Den senare metoden är den förra mycket underlägsen och lämnar endast små mängder ren substans.

Föreningen kristalliserar ur alkohol i gulaktigt hvita prismer, som under sönderdelning smälta oskarpt vid 120—125° och lätt lösas i organiska lösningsmedel.

Analys:

1) 0,1674 gr. substans gaf 0,3609 gr. CO_2, 0,0563 gr. H_2O och 0,1167 gr. $BaSO_4$.

2) 4,981 mgr. substans gaf enligt Pregl 0,369 kcm. kväfgas vid 16° och 756 mm. tryck.

	Ber. för $C_{16}H_{12}O_4N_2S$	Funnet I	II
C	58,50	58,80	—
H	3,69	3,76	—
N	8,54	—	8,70
S	9,77	9,58	—

Föreningen löses lätt af natronlut och ammoniak till starkt orange- till rödfärgade lösningar, som vid tillsats af syra afgifvas och utfälla oförändrad substans. — En lösning i konc. ammoniak, som är nästan blodröd, grumlas inom få minuter och afsätter en gulbrun till synes amorf substans, som håller omkring hälften så mycket svafvel som tiazolidinen.

Behandlas föreningen i pyridinlösning med ett öfverskott af acetylklorid, erhålles efter fällning med utspädd svafvelsyra ett

acetylderivat,

som anskjuter ur alkohol i form af långa, färglösa kristallnålar med smältpunkt 111°.

Analys:

2,793 mgr. substans gaf enligt Pregl 6,00 mgr. CO_2 och 0,88 mgr. H_2O.

	Ber. för $C_{18}H_{14}O_5N_2S$	Funnet
C	58,35	58,59
H	3,81	3,53

5-Benzoyl-4-[3-nitrofenyl]-2-imino-tiazolidin

eller

4-Benzoyl-5-[3-nitrofenyl]-2-imino-tiazolidin (?).

Inverkan af tiourinämne på benzoyl-nitrofenyl-oxidoetan förlöper till synes synnerligen nyckfullt och en enhetlig reak-

tionsprodukt kan isoleras endast under uppfyllande af bestämda reaktionsbetingelser.

1 gr. glycid och 2,5 gr. finpulveriseradt tiourinämne öfvergjutas med 20 kcm. alkohol, upphettas under liflig omskakning samt kokas 3 minuter, räknadt från det ögonblick, då lösningen börjar gulfärgas och det allra mesta af substansen gått i lösning. Därpå afkyles lösningen hastigt och fälles med vatten. En ytterst fin, kolloidartad emulsion erhålles, som ännu efter flera veckor endast till en ringa del sedimenterar. För att påskynda afsättningen centrifugeras lösningen kraftigt. Den erhållna bottensatsen omkristalliseras ur utspädd alkohol upprepade gånger.

Det rena preparatet bildar intensivt gula kristaller, som under sönderdelning smälta vid 176—177°.

Analys:

1) 5,207 mgr. substans gaf enligt Pregl 11,26 mgr. CO_2 och 1,78 mgr. H_2O.

2) 4,741 mgr. substans gaf enligt Pregl 0,539 kcm. kväfgas vid 17° och 753 mm. tryck.

3) 0,2184 gr. substans gaf enligt Carius 0,1467 gr. $BaSO_4$.

	Ber. för $C_{16}H_{13}O_3N_3S$	Funnet I	II	III
C	58,68	58,98	—	—
H	4,00	3,83	—	—
N	12,85	—	13,26	—
S	9,80	—	—	9,23

Föreningen är lättlöslig i organiska lösningsmedel och i utspädda syror, löses däremot ej af alkalier.

En lösning i utspädd ättiksyra ger med små mängder natriumnitrit en intensivt purpurröd lösning, som afsätter en

vackert röd fällning; tillsättes öfverskott af nitrit, öfvergår färgen i brunt.

2 . 3-Difenyl-5-benzoyl-4-[3-nitrofenyl]-2-iminotiazolidin

eller

2 . 3-Difenyl-4-benzoyl-5-[3-nitrofenyl]-2-iminotiazolidin(?).

Lika viktsmängder glycid och tiokarbanilid öfvergötos med alkohol och kokades under returkylare 8 timmar på vattenbad. Inom kort började en tung, kristallinisk substans att afsätta sig, hvilken afsögs, medan lösningen ännu var varm, samt tvättades på filtrum med kokande alkohol. — Det så erhållna preparatet är utan vidare behandling fullt analysrent. Det är ett starkt gulfärgadt kristallpulver, mycket svårlösligt i de flesta neutrala organiska lösningsmedel, tämligen lättlösligt i isättika, lättlösligt i utspädda syror samt i pyridin. Konc. svafvelsyra löser föreningen i köld med röd färg; vid uppvärmning affärgas vätskan. Smälter under sönderdelning vid 221°.

Analys:

1) 3,115 mgr. substans gaf enligt Pregl 7,96 mgr. CO_2 och 1,21 mgr. H_2O.

2) 3,770 mgr. substans gaf enligt Pregl 0,297 kcm. kväfgas vid 15° och 757 mm. tryck.

3) 0,2043 gr. substans gaf enligt Carius 0,1034 gr. $BaSO_4$.

	Ber. för $C_{28}H_{21}O_3N_3S$	I	Funnet II	III
C	70,10	69,70	—	—
H	4,41	4,35	—	—
N	8,77	—	9,30	—
S	6,69	—	—	6,95

En lösning af föreningen i utspädda syror ger med brom och jod olösliga additionsföreningar, som ej utan sönderdelning kunna omkristalliseras.

0,479 gr. tiazolidin löstes i isättika, lösningen späddes med vatten samt försattes ur en byrett med brom-bromkaliumlösning innehållande 3,2 % Br, så länge fällning uppstod. Härvid åtgick 5,0 kcm. = 0,16 gr. Br, hvilket motsvarar 2 atomer.

Additionsföreningen torde alltså ha sammansättningen $C_{28}H_{21}O_3N_3Br_2S$.

Behandlas tiazolen med ett öfverskott af brom(-vatten), hvilket är den sedvanliga metoden att spränga tiazolringar, bildas tydligen ett flertal produkter, som ej ha kunnat erhållas rena; någon svafvelsyra bildas vid denna oxidation ej.

Natriumetylat öfverför föreningen i en isomer.

1 gr. tiazol kokades med 100 kcm. alkohol och alkoholat beredt af 1,4 gr. natrium, tills allt gått i lösning. Vid surgörning med ättiksyra och fällning med vatten erhölls en orangegul substans, som efter omkristallisation ur alkohol smälte vid 245° under brunfärgning och gasutveckling.

Analys:

1) 3,857 mgr. substans gaf enligt Pregl 9,95 mgr. CO_2 och 1,66 mgr. H_2O.

2) 6,524 mgr. substans gaf enligt Pregl 0,480 kcm. kväfgas vid 16° och 768 mm. tryck.

	Ber. för $C_{28}H_{21}O_3N_3S$	Funnet I	Funnet II
C	70,10	70,36	—
H	4,41	4,82	—
N	8,77	—	8,78

Substansen är svårlöslig i organiska lösningsmedel, lättlöslig i utspädda syror. Den löses med röd färg i konc. svafvelsyra; vid uppvärmning affärgas lösningen. — Båda isomererna kunna i alkohollösning utan förändring kokas lång tid med kvicksilfveroxid.

Inverkan af ljus. Omlagring af oxidoföreningarna i isomera 1.3-diketoner.

Oxidoföreningar isomeriseras i allmänhet lätt till motsvarande ketoföreningar

$$-\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH\,.\,CH}- \rightarrow -CH_2\,.\,CO-$$

Denna omlagring inträder vanligen vid upphettning enbart eller vid närvaro af katalysatorer såsom syror, aluminiumoxid eller metaller. Så ger exempelvis

styroloxid[1] med utspädda syror fenylacetaldehyd

$$C_6H_5\,.\,\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH\,.\,CH_2} \rightarrow C_6H_5\,.\,CH_2\,.\,CHO,$$

etylmetyletylenoxid[2] vid upphettning till 200° med metalliska katalysatorer kvantitativt metylbutanal

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{C\,.\,CH_2} \rightarrow CH_3\,.\,CH_2\,.\,\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}\,.\,CHO,$$

etylenoxid[3] vid upphettning med aluminiumoxid acetaldehyd

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>O \rightarrow CH_3\,.\,CHO.$$

---

[1] Tiffeneau, Fourneau, C. r. **146**, 697.

[2] Fourneau, Tiffeneau, C. r. **140**, 1595.

[3] Ipatjew, B. **36**, 2017.

Några märkliga fall af spontan omlagring ha upptäckts af Hoering.[1] Så ger anetoloxid vid upphettning till 200° under värmeutveckling anisylaceton

$$CH_3O.C_6H_4.\underbrace{CH.CH}_{O}.CH_3 \rightarrow CH_3O.C_6H_4.CH_2.CO.CH_3.$$

Det samband med den isomera 1.3-diketonen, som benzoyl-3-nitrofenyl-oxidoetan i sina reaktioner med hydraziner visat, lät framskymta en möjlighet till en direkt omlagring äfven här. Hvarken nitroglyciden eller öfriga analoga föreningar visade något tecken till att vid upphettning, äfven vid närvaro af katalysatorer, omlagras. Upphettningen kan dock ej drifvas särdeles långt, emedan sönderdelning då inträder.

Emellertid kan den sökta omlagringen

$$R.CO.\underbrace{CH.CH}_{O}.R_1 \rightarrow R.CO.CH_2.CO.R_1$$

genomföras genom inverkan af ultraviolett ljus, ett förlopp, som får sin förklaring ur den erfarenhetsregeln, att ljusets inverkan på ett kemiskt system i ett flertal fall förlöper så, som om detta hade utsatts för en hög temperatur.[2]

Reaktionen förlöper i likhet med de flesta fotokemiska reaktioner hos organiska kroppar långsamt. Parallellt med omlagringen fortskrida dessutom sekundära reaktioner, hvilket allt gör, att utbytena af diketon bli mycket små. Tack vare sin egenskap att ge svårlösliga kopparsalter, kunna de lätt isoleras och erhållas i rent tillstånd.

Inverkan af ljus har undersökts på trenne oxider: benzoyl-3-nitrofenyl-oxidoetan, benzoyl-4-klorfenyl-oxidoetan samt benzoyl-fenyl-oxidoetan.

För försökens utförande löses glyciden i fråga i metyl-

[1] Hoering, B. 38, 3480. Jfr Gardeur, C. 1897, II, 662.

[2] Se Weigert, Die chemischen Wirkungen des Lichts, Stuttgart 1911.

alkohol i en med platt botten försedd kolf af genomskinlig kvarts, hvilken placeras ett par centimeter öfver lysröret på en kvicksilfverlampa. Bortkokande metylalkohol ersättes då och då eller kondenseras genom ett på kolfven påsatt meterlångt, som kylare verkande glasrör.

Belyser man på detta sätt en lösning af nitroglyciden, färgas den inom kort starkt gul. Efter en half timme ger lösningen med järnklorid en intensivt rödbrun färgning samt med kopparacetat en grumling. Fortsättes belysningen omkring 7 timmar, erhåller man vid tillsättning af en metylalkohollösning af kopparacetat en grågrön fällning, som kan frånfiltreras och genom tvättning med varm alkohol befrias från föroreningar. Sönderdelas saltet med saltsyra, erhålles den fria diketonen, som efter en omkristallisation smälter vid 134—135° och vid blandprof med å annat sätt framställdt preparat ej visar någon depression. Den erhållna substansen visar dessutom under mikroskopet den för diketonen mycket karakteristiska kristallformen. Utbytet belöper sig blott till några milligram.

Betydligt mera glatt förlöper ljusets inverkan på benzoyl-4-klorfenyl-oxidoetan. Lösningen färgas äfven vid långvarig belysning knappt märkbart, och smetiga biprodukter bildas endast i ringa mängd.

100 kcm. af en enprocentig metylalkoholisk glycidlösning belystes sammanlagdt 7 timmar samt fälldes därefter med kopparacetat. Det frånfiltrerade kopparsaltet vägde 0,267 gr. Det omkristalliserades ur kokande isättika och ansköt vid afsvalning därur i de för föreningen typiska rosettformiga kristallgrupperingarna. Kopparsaltet kokades med alkohol och några droppar konc. saltsyra; vatten fällde ur lösningen en olja, som så småningom stelnade kristalliniskt. Smältpunkten låg oskarpt omkring 70°. För ytterligare rening löstes föreningen i natron-

lut samt fälldes efter frånfiltrering af en ringa mängd olöst substans med utspädd svafvelsyra.

Den erhållna i ulliga nålar kristalliserande ketonen visar efter omlösning ur metylalkohol samma smältpunkt, som det å sid. 34 beskrifna preparatet. Blandprof visa äfvenledes identitet.

Benzoyl-fenyl-oxidoetan omvandlas likaledes vid belysning och ger oxibenzalacetofenon. Det efter 6 timmars belysning utfällda kopparsaltet[1] (0,2 gr.) omkristalliserades ur isättika.

Analys:

3,075 mgr. substans gaf enligt Pregl 7,97 mgr. CO_2 och 1,08 mgr. H_2O.

	Ber. för $C_{30}H_{22}O_4Cu$	Funnet
C	70,62	70,69
H	4,35	3,93

Orsaken till denna omlagring är förnämligast att söka hos de kortvågigaste strålarna. Utbyter man nämligen kvartskolfven mot en glaskolf, blir inverkan genast betydligt svagare. Icke dess mindre kan man äfven med solljus erhålla en svag inverkan.

Tvenne glaskolfvar innehållande metylalkohollösningar af nitro- och klorglyciden utsattes bakom dubbelrutorna i ett mot söder vettande fönster för dagsljuset tvenne månader under sommaren.

Nitroglyciden undergick därvid icke någon förändring; lösningen af klorglyciden gaf svaga men fullt tydliga reaktioner med såväl järnklorid som kopparacetat.

Lösningar, hvilka som blindprof förvarats samma tid i mörker, gåfvo inga reaktioner med dessa reagens.

[1] Wislicenus, A. 308, 231.

Dioxidoföreningar.

Kondenseras ekvivalenta mängder bromacetofenon och p-klorbenzaldehyd, erhålles jämte den redan beskrifna monoglyciden (sid. 16) en svårlöslig vid 171° smältande förening med sammansättningen $C_{23}H_{17}O_3Cl$. Denna har alltså uppkommit på så sätt, att 1 mol. klorbenzaldehyd förenat sig med 2 mol. bromacetofenon under utträde af 2 mol. bromväte:

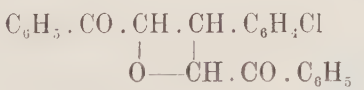
$$C_7H_5OCl + 2C_8H_7OBr = C_{23}H_{17}O_3Cl + 2HBr.$$

Föreningen kan äfven erhållas genom kondensation af benzoyl-4-klorfenyl-oxidoetan med bromacetofenon

$$C_{15}H_{11}O_2Cl + C_8H_7OBr = C_{23}H_{17}O_3Cl + HBr.$$

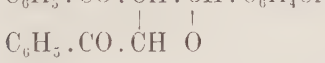
Denna reaktion kan tänkas äga rum på tvenne sätt, i det att radikalen $C_6H_5 . CO . CH$ anlagras antingen vid oxidogruppen eller vid karbonylgruppen. I förra fallet borde erhållas en förening

I a.



eller

I b.



i det senare en förening,

$$\text{II.}\qquad C_6H_5 . CO . \underset{\diagdown O \diagup}{CH . \overset{C_6H_5}{C} . CH} . \underset{\diagdown O \diagup}{CH . CH} . C_6H_4Cl,$$

som alltså skulle ha uppkommit genom en regelrätt glycid-kondensation, fullt analog med monoxidernas bildningssätt. Reaktionen, som leder till formel I, förefaller osannolik och vinner heller intet stöd af föreningens reaktioner, hvilka dock enkelt kunna förklaras ur II.

Stamsubstansen till denna diglycid, *butadiendioxiden,* är känd; den har erhållits af Przybytek[1] genom inverkan af alkali på erytritdiklorhydrin

$$CH_2Cl . CH(OH) . CH(OH) . CH_2Cl - 2HCl =$$

$$= \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2 . CH} . \underset{\diagdown O \diagup}{CH . CH_2}$$

Griner[2] har ur tvenne isomera diklorhydriner erhållit två butadiendioxider, hvilka af honom uppfattats som stereoisomera.

På samma sätt som p-klorbenzaldehyd förhålla sig m-nitrobenzaldehyd, benzaldehyd och kuminol; ur o-nitrobenzaldehyd har någon diglycid ej kunnat erhållas.

På grund af den konkurrens, som råder mellan bromacetofenonens själfkondensation och dess kondensation med den närvarande karbonylföreningen, bli, då den förra reaktionen förlöper lätt, utbytena af diglyciderna jämförelsevis mindre goda.

Det inflytande, som närvaron af en halogenatom eller en nitrogrupp visade sig utöfva, då det gällde kondensation med aldehyder, framträder äfven här. Under det att p-klor- och m-nitro-benzaldehyd med 2 mol. bromacetofenon ge diglycid

[1] B. **17**, 1092.

[2] C. r. **117**, 553.

med ett utbyte af intill 25 %, erhållas med benzaldehyd under samma betingelser endast mycket små mängder.

För att i detta senare fall erhålla ett bättre utbyte har metoden förändrats på så sätt, att till en alkohollösning af benzoyl-fenyl-oxidoetan försatt med natriumetylat droppvis tillsatts en lösning af bromacetofenon. Därigenom kommer koncentrationen af glyciden att vara stor jämförd med koncentrationen af bromacetofenon, hvarigenom sannolikheten för ett sammanträffande mellan dessa båda molekylslag blir större, än för en sammanstötning mellan tvenne molekyler bromacetofenon.

Då emellertid glyciden lätt kan sönderdelas af etylatet, måste koncentrationen af detta inskränkas till ett minimum; man uppnår detta genom att växelvis tillsätta etylat- och bromacetofenonlösning i ett stort antal småportioner.

En annan typ dioxidoföreningar kan erhållas genom kondensation af en *dialdehyd* med en halogenketon. Denna reaktion har undersökts i ett fall: kondensation mellan tereftalaldehyd och 2 mol. bromacetofenon,

$$C_6H_4\begin{cases}CHO\\CHO\end{cases} + 2C_6H_5 . CO . CH_2Br =$$

$$\text{III.} \quad = C_6H_5 . CO . \underset{\diagdown O \diagup}{CH . CH} . C_6H_4 . \underset{\diagdown O \diagup}{CH . CH} . CO . C_6H_5,$$

hvilken med godt utbyte leder till en vid 222° smältande diglycid.

Reaktionsförhållanden. I likhet med monoglyciderna reduceras dioxiderna lätt redan af jodkalium i isättika under utträde af 2 syreatomer. Reaktionsformeln blir för nitroderivatet schematiskt:

$$C_{23}H_{17}O_5N + 4HJ = 2J_2 + 2H_2O + C_{23}H_{17}O_3N.$$

Det antagligaste förloppet af reaktionen vore

$$C_6H_5 . CO . \underset{\diagdown O \diagup}{CH . \overset{C_6H_5}{C} . CH . CH} . C_6H_4 . NO_2 + 4HJ = 2J_2 + 2H_2O +$$

$$\text{IV.} \qquad + C_6H_5 . CO . CH = \overset{C_6H_5}{C} . CH = CH . C_6H_4 . NO_2.$$

Det skulle alltså bildas benzoyl-nitrodifenyl-butadien, hvilken antagligen är den primära produkten. Vid reduktionen erhållas tvenne isomera kroppar med smältpunkterna 251° och 215° (korr.), af hvilka den senare lätt kan omvandlas i den förra. På grund af sin sammansättning ha de uppfattats som butadienderivat. Emellertid tyder en molekylarviktsbestämning på den dubbla molekylarvikten, hvilket äfven förklarar föreningarnas svårlöslighet. Svårigheten att anskaffa material har dock hindrat ett närmare studium af föreningarnas konstitution.

Ett försök att syntetisera den förmodade mellanprodukten 1-[3-nitrofenyl]-3 . 5-difenyl-pentadien-(1 . 3)-on-(5) genom kondensation af 7-metylbenzalacetofenon (dypnon) med m-nitrobenzaldehyd ledde till en olja, som ej kunnat bringas att kristallisera

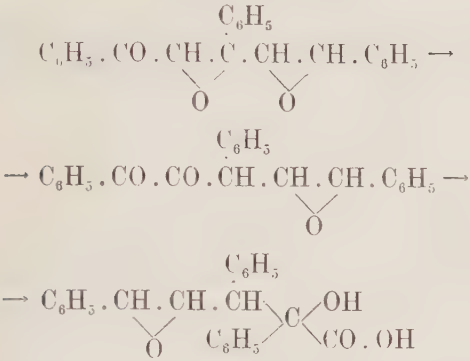
$$C_6H_5 . CO . CH = \overset{C_6H_5}{C} . CH_3 + H . CO . C_6H_4 . NO_2 \rightarrow$$

$$C_6H_5 . CO . CH = \overset{C_6H_5}{C} . CH = CH . C_6H_4 . NO_2.$$

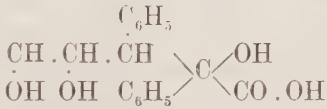
Behandlas den osubstituerade diglyciden med natriumetylat i alkohollösning, erhåller man i kvantitativt utbyte en syra $C_{23}H_{22}O_5$. För att förklara reaktionen får man antaga att den i diglyciden ingående gruppen $C_6H_5 . CO . \underset{\diagdown O \diagup}{CH . CH} -$ är som hos monoglyciderna[1] af alkali omvandlas i gruppen

[1] Jörlander, B. 49, 2782.

$C_6H_5 . CO . CO . CH_2$ —, hvarefter den bildade α-diketonen undergår benzilsyreomlagring



Den erhållna syran innehåller ytterligare 1 mol. vatten, hvarför reaktionen tydligen gått vidare under hydratisering af den återstående oxidoringen

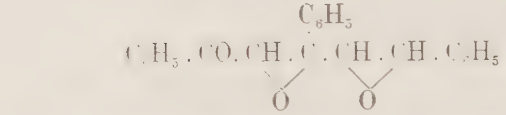
V. 

I enlighet med denna formel ger syran ett triacetyl- och ett tribenzoylderivat.

Med klorväte reagera dioxiderna i isättika och kloroform tämligen lätt under uppkomsten af klorhaltiga produkter, sannolikt klorhydriner, hvilka dock genom närvaron af samtidigt bildade biprodukter ej hafva erhållits i rent tillstånd.

Experimentellt.

1 . 3 . 5-Trifenyl-2 . 3 . 4 . 5-dioxido-pentanon-(1).



Benzaldehyd (15,9 gr.) och bromacetofenon (29,8 gr. motsvarande 1 mol.) löstes i 400 kcm. alkohol och kondenserades vid 0° med en alkoholatlösning beredd af 3,45 gr. natrium i 100 kcm. alkohol. — Dessutom bereddes en lösning af 29,8 gr. bromacetofenon i 250 kcm. alkohol (lösning II) samt en lösning af 3,45 gr. natrium i 100 kcm. alkohol (lösning III).

Till den ofvan erhållna lösningen af benzoyl-fenyl-oxidoetan sattes nu vid 0° ur byretter först 10 kcm. lösning III och därpå långsamt under liflig omskakning 25 kcm. lösning II. Lösningen fick stå väl kyld 15—30 minuter, hvarefter 10 kcm. III och 25 kcm. II ånyo tillsattes o. s. v., tills förrådslösningarna förbrukats.

Under andra tillsatsen började en i hvita nålar kristalliserande kropp att utfalla, hvars mängd under tillsatsernas lopp ökades.

Då reaktionen var slutförd, reagerade lösningen alkaliskt. Den ansyrades med några droppar isättika samt fick stå i isvatten öfver natten.

Den erhållna substansen vägde efter frånfiltrering och torkning 13,3 gr. samt smälte vid 149—153°. Den var något förorenad af små mängder "bromdifenacyl".

Efter en omkristallisation ur alkohol är föreningen fullt ren och smälter tämligen skarpt vid 156°.

Vid fortsatt omkristallisation börjar smältpunkten ånyo att

bli allt mera oskarp, hvilket kan bero på, att denna dioxid liksom nitroderivatet öfvergår i en isomer modifikation.

Analys:

0,1748 gr. substans gaf 0,5168 gr. CO_2 och 0,0853 gr. H_2O.

	Ber. för $C_{23}H_{18}O_3$	Funnet
C	80,68	80,63
H	5,30	5,46

Föreningen är tämligen svårlöslig i alkohol men lättlöslig i ättiketer. Den kristalliserar i långa, vackra, hvita nålar.

1.3-Difenyl-5[-3-nitrofenyl]-2.3.4.5-dioxido-pentanon-(1).

I. 20 gr. benzoyl-3-nitrofenyl-oxidoetan och 14,9 gr. bromacetofenon löstes i en blandning af 150 kcm. aceton och 40 kcm. alkohol.[1] Till denna lösning sattes en lösning af natrium i minsta möjliga mängd alkohol droppvis under liflig omskakning, till dess lösningen reagerade varaktigt alkaliskt. Detta inträffar till följd af "bromdifenacyl"-bildning efter tillsats af omkring $^3/_4$ mol. alkoholat. Därefter ansyrades med några droppar isättika, och den uppkomna fällningen affiltrerades efter några timmar. Utbyte 10 gr.

II. 15,1 gr. nitrobenzaldehyd och 39,8 gr. bromacetofenon löstes i 150 kcm. aceton samt försattes med natriumalkoholat till alkalisk reaktion. Utbyte 10,5 gr.

Löser man kristallerna i kokande ättiketer och låter lösningen långsamt svalna till c:a 30°, erhåller man efter hastig afsugning af den uppkomna fällningen hvita, färgskimrande kristallblad, som smälta skarpt vid 207° (korr.).

[1] Nitroglyciden är för svårlöslig i alkohol, för att reaktionen skall kunna utföras i detta lösningsmedel enbart.

Moderluten afsätter vid vidare afkylning trådfina kristallnålar, som smälta vid c:a 170°. Smältpunkten är oskarp genom en oundviklig inblandning af den högre smältande modifikationen, i hvilken den lättsmälta kroppen lätt kan öfverföras. Man verkställer denna omlagring lättast genom att koka en ättiketerlösning några minuter.

Analys:

1) 0,1829 gr. substans gaf 0,4793 gr. CO_2 och 0,0730 gr. H_2O.

2) 0,3247 gr. substans gaf 10,1 kcm. kväfgas vid 17° och 763 mm. tryck.

	Ber. för $C_{23}H_{17}O_5N$	Funnet
C	71,30	71,47
H	4,42	4,47
N	3,62	3,68

Föreningen är svårlöslig äfven i kokande ättiketer, aceton, isättika och alkohol, tämligen lättlöslig däremot i benzylalkohol.

1.3-Difenyl-5-[4-klorfenyl]-2.3.4.5-dioxido-pentanon-(1).

Denna dioxid bildas i afsevärda mängder jämte monoxid vid reaktionen mellan p-klorbenzaldehyd och 1 mol. bromacetofenon. Så erhölls af 28 gr. aldehyd och 40 gr. bromketon 5,8 gr. dioxid och 13 gr. monoxid jämte stora mängder smetiga produkter. Användes 2 mol. bromketon stiger utbytet af dioxiden.

I. 4,2 gr. p-klorbenzaldehyd och 11,9 gr. bromacetofenon löstes i en blandning af 25 kcm. aceton och 25 kcm. alkohol och försattes med natriumalkoholat till alkalisk reaktion. En

hvit fällning erhölls. Omkristalliseras denna ur ättiketer, erhållas vid afkylning långa, hvita nålar, som, om de få stå öfver natten under moderluten, omvandla sig i stora, mycket väl utbildade, kompakta, starkt ljusbrytande kristaller. Båda modifikationerna smälta vid 171° (den nålformiga ej fullt skarpt möjligen något lägre). Utbyte 1,5 gr.

II. 1 gr. benzoyl-4-klorfenyl-oxidoetan kondenserades med 0,8 gr. bromacetofenon i alkohollösning. Utbyte 0,3 gr.

Analys:

0,1806 gr. substans gaf 0,4862 gr. CO_2, 0,0736 gr. H_2O och 0,0172 gr. Cl.

	Ber. för $C_{23}H_{17}O_3Cl$	Funnet
C	73,29	73,42
H	4,55	4,56
Cl	9,42	9,36

Glyciden är mycket svårlöslig i de vanliga organiska lösningsmedlen.

1.3-Difenyl-5-[4-metoetylfenyl]-2.3.4.5-dioxido-pentanon-(1).

Denna förening bildades som biprodukt vid den å sid. 16 beskrifna kondensationen mellan kuminol och bromacetofenon.

Den erhållna fällningen gaf efter tvenne omkristallisationer ur alkohol en i långa, trådfina, sidenglänsande nålar kristalliserande förening med smältpunkten 129°. Utbyte 0,9 gr.

Den analytiskt funna sammansättningen för denna substans skiljer sig knappast från monoglycidens. En molekylarviktsbestämning visar dock, att det här ej kan vara frågan om tvenne isomerer, utan att den vid 129° smältande föreningen i analogi med ofvanbeskrifna kroppar är att uppfatta som en dioxid.

Analys:

1) 0,1415 gr. substans gaf 0,4209 gr. CO_2 och 0,0837 gr. H_2O.

2) 0,1397 gr. substans gaf 0,4152 gr. CO_2 och 0,0768 gr. H_2O.

	Ber. för $C_{26}H_{24}O_3$	Funnet I	Funnet II
C	81,21	81,12	81,06
H	6,29	6,62	6,16

Molekylarviktsbestämning:

0,2792 gr. substans förorsakade löst i 16,61 gr. benzol en fryspunktsnedsättning af 0,226°.

	Ber. för $C_{26}H_{24}O_3$	Funnet
Mol.-vikt	384	379

Fenylen-1.4-di-[3-fenyl-1.2-oxido-propanon-(3)]

$$C_6H_5.CO.\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH}.CH.C_6H_4.\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH}.CH.CO.C_6H_5.$$

Tereftalaldehyd och bromacetofenon (2 och 6 gr. resp.) löstes i 200 kcm. alkohol och kondenserades vid rumstemperatur med alkoholat af 0,69 gr. natrium. Under tillsatsen började en kristallinisk fällning uppstå, hvilken efter några timmar frånfiltrerades. — Diglyciden kristalliserar ur sina lösningar mycket långsamt. Vid omkristallisation ur alkohol erhålles föreningen som tunna, pärlemoglänsande fjäll, som vid rask upphettning smälta under gulfärgning vid 220—222°.

Analys:

0,1856 gr. substans gaf 0,5301 gr. CO_2 och 0,0864 gr. H_2O.

	Ber. för $C_{24}H_{18}O_4$	Funnet
C	77,81	77,89
H	4,90	5,21

Föreningen är svårlöslig i alkohol och ättiketer, lättlöslig i aceton.

Med jodkalium i isättikelösning reduceras diglyciden glatt och ger därvid

Fenylen-1.4-di-[3-fenyl-propenon-(3)]

$$C_6H_5 . CO . CH = CH . C_6H_4 . CH = CH . CO . C_6H_5.$$

Denna har förut erhållits af v. Lendenfeld[1] genom kondensation af acetofenon med 2 mol. tereftalaldehyd. Samtidigt bildades dock betydliga mängder fenyl-propenon-benzaldehyd.

Genom att utföra kondensationen med 10 % öfverskott af acetofenon, har jag erhållit den föreningen i kvantitativt utbyte.

0,5 gr. tereftalaldehyd och 1,0 gr. acetofenon (ber. 0,9 gr.) löstes i 15 kcm. alkohol och försattes med 2 kcm. 8 % natronlut. Inom kort stelnade lösningen till en gröt af kristaller. Utbyte 1,2 gr.

Inverkan af jodväte på 1.3-difenyl-5-[3-nitrofenyl]-2.3.4.5-dioxido-pentanon-(1).

5 gr. "nitrodiglycid" och 8 gr. finpulveriseradt jodkalium kokades med 60 kcm. isättika 10 minuter.

Efter 12 timmars förvaring vid rumstemperatur affiltrerades de utskilda kristallerna, befriades från jodkalium genom tvättning med vatten samt omkristalliserades efter torkning ur

[1] M. 27, 969.

kokande isättika. Utbyte 1 gr. Föreningen anskjuter i klart gula kristaller, mycket svårlösliga i alla undersökta lösningsmedel. 1 gr. erfordrar för fullständig lösning nära 300 kcm. kokande isättika. Smältpunkt 251° (korr.).

Analys:

1) 0,1574 gr. substans gaf 0,4463 gr. CO_2 och 0,0668 gr. H_2O.

2) 0,2020 gr. substans gaf 6,5 kcm. kväfgas vid 17° och 757 mm. tryck.

	Ber för $C_{46}H_{34}O_6N_2$	Funnet I	Funnet II
C	77,70	77,33	—
H	4,82	4,75	—
N	3,94	—	3,77

Moderluten efter ofvannämnda förening fälldes med vatten och affärgades med svafvelsyrlighet. En gulbrun fällning erhölls, som är mycket lättlöslig i alla lösningsmedel med undantag af ligroin. Denna kropp (nitrodifenyl-benzoyl-butadien?), som smälter omkring 100°, kan ej utan förändring erhållas i rent tillstånd.

Den löstes i eter, en ringa mängd af en osmältbar organisk förening affiltrerades, och lösningen indunstades i vakuum. En brunfärgad olja återstod, som, om den kokades med metylalkohol försatt med något ättiketer, omvandlades i en kristallinisk substans. Denna renades genom omlösning i alkohol.

Om alla dessa operationer utföras i konstgjord belysning eller under utestängande af alltför stark dager, är det rena preparatet färgadt vackert rosarödt, hvilken färg vid belysning öfvergår i blekt citrongult. Denna ljusreaktion är mycket känslig. Utbredes preparatet i ett tunt skikt och täckes med

ett fotografiskt negativ, erhålles en mörk dag på några minuter, i solljus på några sekunder en tydlig bild af plåten.

Föreningen smälter vid 215° (korr.). Upphettad öfver smältpunkten omvandlas den i nyssbeskrifna isomer. Ympar man nu smältan med något af denna isomer, stelnar den, för att vid fortsatt upphettning åter smälta vid 251°. — Samma omvandling försiggår vid tillräckligt långvarig kokning i isättikelösning.

Analys:

1) 0,1672 gr. substans gaf 0,4772 gr. CO_2 och 0,0732 gr. H_2O.

2) 0,3783 gr. substans gaf 13,0 kcm. kväfgas vid 17° och 751 mm. tryck.

	Ber. för $C_{46}H_{34}O_6N_2$	Funnet I	Funnet II
C	77,70	77,84	—
H	4,82	4,90	—
N	3,94	—	3,99

Molekylarviktsbestämning:

0,1335 gr. substans förorsakade löst i 35,27 gr. etylendibromid en fryspunktsnedsättning af 0,065°.

	Ber. för $C_{46}H_{34}O_6N_2$	Funnet
Mol.-vikt	710	687

Substansen är svårlöslig i de flesta lösningsmedel, tämligen lättlöslig i etylendibromid och kloroform.

Båda isomererna angripas trögt af kaliumpermanganat i aceton och af natriumbikromat i isättikelösning, affärga däremot nästan momentant i kloroformlösning 4 mol. brom.

Inverkan af jodväte på 1.3-difenyl-5-[4-klorfenyl]-2.3.4.5-dioxido-pentanon-(1).

1 gr. diglycid och 2 gr. jodkalium kokades med 75 kcm. isättika 15 minuter. Efter några timmar affiltrerades fällningen, tvättades med vatten och omkristalliserades ur kokande benzol. Vid afsvalnandet utkristalliserade hvita, sammanfiltade kristallnålar, hvilkas mängd ytterligare ökades vid tillsats af något litet alkohol. De smälte under sönderdelning vid 263° (korr.).

Analys:

0,1535 gr. substans gaf 0,4525 gr. CO_2, 0,0653 gr. H_2O och 0,0156 gr. Cl.

	Ber. för $C_{46}H_{34}O_2Cl_2$	Funnet
C	80,09	80,40
H	4,97	4,76
Cl	10,29	10,16

Isättike-moderluten fälles med vatten och affärgas med svafvelsyrlighet. En gul fällning erhålles, mycket lättlöslig i metylalkohol. Kokas denna lösning några minuter, afsätter den undan för undan små gulhvita kristaller, som efter omkristallisation ur alkohol smälta vid 190° (korr.). Därvid sker en omlagring liksom hos nitroderivatet i den högre smältande isomeren, och den ympade smältan stelnar för att ånyo smälta vid 263°.

Analys:

0,2065 gr. substans gaf 0,6040 gr. CO_2, 0,0881 gr. H_2O och 0,0211 gr. Cl.

	Ber. för $C_{46}H_{34}O_2Cl_2$	Funnet
C	80,09	79,77
H	4,97	4,77
Cl	10,29	10,22

Båda isomererna äro i de flesta lösningsmedel mycket svårlösliga.

I likhet med nitro- och klorderivaten reagerar äfven den osubstituerade diglyciden lätt med jodkalium i isättika och ger tvenne substanser med smältpunkterna 253° (korr.) och 163° (korr.) resp. Samtidigt bildas dock en stor mängd intensivt grönt färgade biprodukter, som försvåra isolerandet af rena substanser.

2.3.5-Trifenyl-2.4.5-trioxi-pentansyra.

5 gr. trifenyl-dioxido-pentanon kokades med 50 kcm. alkohol och 5 gr. 50 proc. kalilut. Lösningen färgades till en början rödbrun, ljusnade så småningom och blef efter c:a 5 minuter vinröd. Därefter utspäddes den med vatten och surgjordes med ättiksyra, hvarvid en färglös opaliserande vätska uppstod. Vid filtrering erhölls ett klart filtrat, under det små mängder af en smetig substans stannade på filtrum. Svafvelsyra gaf med lösningen en hvit fällning, som efter torkning och upprepad omkristallisation ur metylalkohol gaf en i vackra, hvita nålar kristalliserande substans, tämligen svårlöslig i alkohol. Föreningen, som smälte under gasutveckling vid 178—179°, erhölls i nästan kvantitativt utbyte.

Analys:

3,481 mgr. substans gaf enligt Pregl 9,31 mgr. CO_2 och 1,92 mgr. H_2O.

	Ber. för $C_{23}H_{22}O_5$	Funnet
C	72,98	72,94
H	5,87	6,17

Benzoylderivat af trifenyl-trioxi-pentansyra.

En lösning af syran i pyridin försattes under stark kylning med ett öfverskott af benzoylklorid. Efter 4 timmar hälldes lösningen i väl kyld, utspädd svafvelsyra. En olja erhölls, som, om den utrördes med alkohol, så småningom stelnade kristalliniskt. Substansen kunde på grund af sin lättlöslighet ej erhållas fullt ren genom omkristallisation ur alkohol. En lösning af föreningen i alkohol försattes med 5 vol. ligroin, samt fick stå ett par veckor i ett slutet kärl. Efter denna tid hade en ringa kvantitet kristaller utfallit, som smälte skarpt vid 150—150,5°.

Analys:

3,634 mgr. substans gaf enligt Pregl 10,25 mgr. CO_2 och 1,58 mgr. H_2O.

	Ber. för $C_{44}H_{34}O_8$	Funnet
C	76,50	76,92
H	4,96	4,87

Innehåll.

Sid.

Förord III

Inledning 1

Monoxidoföreningar af typen R . CO . CH . CH . R_1 7
O

1 . 3-Diketoner 25

Benzoyl-[3-nitrofenyl]-oxidoetans reaktionsförhållanden . . . 36

Inverkan af halogenvätesyror 36

Inverkan af hydraziner 53

Inverkan af hydroxylamin 62

Inverkan af rodanvätesyra och tiourinämne 70

Inverkan af ljus. Omlagring af oxidoföreningarna i isomera 1 . 3-diketoner 83

Dioxidoföreningar 87